

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**

**Hornicko-geologická fakulta**

Institut environmentálního inženýrství

Adsorpce chromu s oxidačním číslem VI z vodné matrice pomocí chemicky  
aktivované dřevokazné houby: kontinuální systém

Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Matrix Using  
Chemically Activated Wood-decaying Fungi: Continuous System

diplomová práce

Autor:

Bc. Michaela Haluzíková

Vedoucí diplomové práce:

doc. Mgr. Eva Pertile, Ph.D.

Ostrava 2015

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Hornicko-geologická fakulta  
Institut environmentálního inženýrství

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Michaela Haluzíková**  
Studijní program: N2102 Nerostné suroviny  
Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů  
Téma: Adsorpce chromu s oxidačním číslem VI z vodné matrice pomocí chemicky aktivované dřevokazné houby: kontinuální systém  
Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Matrix Using Chemically Activated Wood-decaying Fungi: Continuous System  
Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl diplomové práce
2. Současný stav řešené problematiky
3. Experimentální část (metodika odběru a úpravy vzorků, analýzy a hodnocení)
4. Výsledky a diskuse
5. Závěr

### Seznam doporučené odborné literatury:

1. GARG, U. K., KAUR, M. P., GARG, V. K., SUD, D.: Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass, *Journal of Hazardous Materials*. 140 (2007) 60–68.
2. RAJESWARI, M., AGRAWAL, Pushpa, PAVITHRA, S., SANDHYA, Priya, G. R., PAVITHRA, G. M.: Continuous Biosorption of Cadmium by *Moringa oleifera* in a Packed Column. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, April 2013, Volume 18, Issue 2, 321-325 p.
3. VOLESKY, B.: Biosorption and Me. *Water Research*. 2007, Vol. 41, Issue 18, 4017-4029 p.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

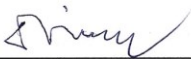
Vedoucí diplomové práce: **doc. Mgr. Eva Pertile, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2014

Datum odevzdání: 30.04.2015

  
doc. Dr. Ing. Radmila Kučerová  
vedoucí institutu



  
prof. Ing. Vojtech Dimer, CSc.  
děkan fakulty

## Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 30. 4. 2015

*Haluzíková*

Bc. Michaela Haluzíková

**Poděkování:**

Na tomto místě bych chtěla velice poděkovat vážené paní Mgr. Evě Pertile, Ph.D., která mi svou nesmírnou ochotou a trpělivostí věnovala čas, cenné a odborné rady a byla mi vždy nápomocná, při zpracování mé diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat své rodině za pomoc a podporu během mého celého 5letého studia.

**Anotace:**

Diplomová práce je zaměřena na studium odstranění chromu s oxidačním číslem VI z vodné matrice dynamickým systémem za pomoci chemicky aktivovaného biosorbentu Troudnatce pásovaného (*Fomitopsis pinicola*). Základem práce je popis biosorpčního procesu ze všeobecného pohledu a bližší zaměření na biosorpci probíhající v dynamickém systému. Součástí práce je popis optimálních podmínek biosorpce sledovaného biosorbentu, získaných při studiu ve statickém systému, a jejich následná aplikace do systému dynamického. Taktéž zkoumání činitelů, ovlivňující dynamický systém, jako je rychlost průtoku kolonou a výška sloupce kolony. Výsledkem práce je zhodnotit účinnost biosorpce Troudnatcem pásovaným za pomoci dynamického systému na modelové vodné matrici s obsahem Cr(VI) a poskytnout tak podklady pro následné eventuální zkoumání na reálné průmyslové odpadní vodě a pro využití v reálném provozu.

**Klíčová slova:**

Biosorpce, biosorbent, chrom, dynamický systém, modelování biosorpce, kolona.

**Summary:**

The thesis is focused on the study of the removal of hexavalent chromium VI from the aqueous matrix in dynamic system, using chemically activated biosorbent *Fomitopsis pinicola*. The basis is the description biosorption process from the general perspective and describes a biosorption in detail, running in a dynamic system. Part of this work is to describe the optimal conditions biosorption monitored biosorbents, obtained while studying in a static system, and its subsequent application to the dynamic system. Also examination of the factors, affecting the dynamic system, such as the flow rate of the column and the height of the column. The result of this work is to evaluate the efficiency of biosorption *Fomitopsis pinicola* using dynamic system in the model aqueous matrix containing Cr (VI) and to provide a basis for eventual subsequent explorations in the real industrial waste water and use for in real traffic.

**Keywords:**

Biosorption, biosorbent, chromium, dynamic system, modeling biosorption, column.

## OBSAH

1	ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE .....	1
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	3
3	BIOSORPCE.....	5
3.1.	BIOSORPČNÍ MECHANISMY .....	6
3.1	DYNAMICKÁ ADSORPCE.....	8
3.1.1	Faktory ovlivňující adsorpci .....	10
3.1.2	Kinetika dynamické adsorpce .....	14
3.1.3	Modelování procesu adsorpce v dynamickém systému .....	15
3.1.4	Výpočet parametrů náplňové kolony .....	19
4	BIOSORPČNÍ MATERIÁL .....	22
5	CHROM.....	25
5.1	Chrom ve vodném prostředí.....	26
6	PRAKTICKÁ ČÁST.....	28
6.1	Metodika mechanické úpravy Troudnatce pásovaného .....	28
6.2	Metodika chemické aktivace Troudnatce pásovaného .....	29
6.3	Metodika stanovení optimální výšky lože biosorbentu .....	30
6.4	Metodika stanovení optimální průtokové rychlosti .....	31
6.5	Metodika stanovení Cr(VI) .....	32
6.6	Metodika hodnocení výsledků .....	32
7	VÝSLEDKY .....	33
7.1	Optimální výška lože biosorbentu v koloně.....	33
7.2	Optimální průtoková rychlost .....	35
7.3	Thomasův model.....	36
7.4	Yoon-Nelsonův model .....	38

7.5	BDST model .....	39
8	DISKUSE.....	41
9	ZÁVĚR .....	43
	CITOVANÁ LITERATURA .....	45
	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	51
	SEZNAM TABULEK.....	52

## 1 ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Lidstvo spoluutváří životní prostředí, je jeho součástí a tudíž se podstatnou měrou podílí na jeho stavu. To jak člověk vstupuje, do jednotlivých složek životního prostředí, mnohdy za sebou zanechává negativní stopy v podobě jejich znečištění. Kontaminaci půdy, vody i ovzduší, to vše je potřeba začít neodkladně, rychle, ale hlavně účinně řešit.

Kovy jsou všudypřítomné. Od dob, kdy začal člověk opracovávat kovy, se staly neodmyslitelnými pomocníky v běžném životě. Postupem času se však začaly stávat problémem. Jejich vzrůstající množství, ale hlavně toxicita některých z nich, se začala a začíná stále více projevovat, narůstajícími negativními dopady, které postihují nejen životní prostředí ale i lidské zdraví.

Chrom je prvek, který je řazen do kategorie toxických kovů, společně např. s kadmíem, rtutí, olovem, arsenem atd. Je známo, že chrom se vyskytuje hned v několika mocenstvích. Chrom s oxidačním číslem III se od chromu s oxidačním číslem VI zásadně liší. Jejich nejzásadnějším rozdílem je jejich toxicita vůči živým organismům a chování ve složkách životního prostředí. Pro své nebezpečné vlastnosti chromu s oxidačním číslem VI, jako je karcinogenita, mutagenita a další nežádoucí účinky na lidské zdraví, se dostává stále častěji do popředí zájmu.

Snaha o nalezení nejúčinnější metody, která by byla schopna efektivně, rychle a zároveň ekonomicky nenáročně odstranit Cr(VI) ze složek životního prostředí, se v současnosti stále více zaměřuje na metody, jakými jsou biosorpce, fytořemediace, atd. Tyto zmiňované metody, jsou z pohledu laické veřejnosti vnímány jako metody alternativní a tudíž jsou veřejností přijímány vesměs pozitivně. Avšak např. biosorpce není ve skutečnosti až takovou novinkou, neboť její první zmínka se datuje již k počátkům 20. století, kdy byly jako biosorbenty použity např. látky na rostlinné bázi (1).

Proces biosorpce je natolik složitý, že jsou mu neustále věnovány nové výzkumy. Nejde jen o samotné modelování procesu biosorpce, na kterém se podílí a určuje ho celá řada faktorů, ale i hledání nových biosorbentů. Jako biosorbenty lze využít kupříkladu: odpadní látky rostlinného původu, houby, bakterie, kvasinky, atd. (2) Samotný proces biosorpce pak může následně probíhat buď ve statickém, nebo dynamickém systému. Tyto dva uvedené systémy mají své výhody i nevýhody. Dynamický systém oproti statickému



poskytuje výhodu v tom, že se blíží reálnému použití např. v čistírnách odpadních vod. Zkoumají se podmínky jako např. průtok, rychlost průtoku a výška kolony, ve které se celý děj odehrává. Avšak prvotní zkoumání a nalezení optimálních podmínek ovlivňující biosorpci ve statickém systému, může značně ulehčit jeho aplikaci do dynamického systému.

**Hlavním cílem diplomové práce** je ověřit účinnost dynamické biosorpce k odstranění Cr(VI) z vodného prostředí, za pomoci biosorbentu Troudnatce pásovaného (*Fomitopsis pinicola*).

Jednotlivé cíle diplomové práce jsou definovány v následujícím pořadí:

1. Rešeršně zpracovat danou problematiku.
2. Nalezení vhodných parametrů ovlivňující proces biosorpce v dynamickém systému.
3. Aplikace chemicky aktivovaného biosorbentu Troudnatce pásovaného do dynamického procesu.
4. Vyhodnotit účinnost biosorpce dynamického systému chemicky aktivovaným sorbentem.

## 2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Technologický rozvoj v průběhu minulého století a rostoucí industrializace vedla ke znečištění životního prostředí toxickými kovy. Mezi nejvýznamnější znečišťující látky ve vodném prostředí se řadí především tyto toxické kovy: chrom (Cr), olovo (Pb), kadmium (Cd), měď (Cu), nikl (Ni) a rtuť (Hg). (3) Spotřeba toxických kovů má za následek zvyšování jejich koncentrace ve složkách životního prostředí, ačkoliv dochází ke zpříšňování kritérií, které striktně vymezují jejich obsah v půdě, ve vodě přírodní, odpadní, podzemní či povrchové.

Stále jsou hledány nové postupy, které by byly snáze aplikovatelné do odpadového hospodářství. Jde především o bezpečnou regulaci složek, které jsou nebezpečné jak pro lidské zdraví, tak i životní prostředí. Nově postupy by měly splňovat hned několik kritérií, jak z hlediska ekologického, ekonomického, ale prioritně z hlediska maximální účinnosti aplikovaného postupu.

Existuje celá řada fyzikálně-chemických či biologických postupů, které jsou do praxe uváděny. Jedná se kupříkladu o následující procesy:

- filtrace;
- dialýza;
- srážení;
- iontová výměna;
- oxidačně-redukční reakce;
- sorpce za použití vhodných sorbentů, aj.

Hlavní negativum zmiňovaných procesů tkví v tom, že se jedná o postupy, které jsou velmi náročné z finančního hlediska, nejsou dostatečně účinné, případně jsou obtížně realizovatelné do konkrétních provozních podmínek.

A právě poslední z uvedených procesů „sorpce za použití vhodných sorbentů“, se jeví jako nejpříjemnější. Vhodnými přírodními sorbenty jsou např.:

- oxidy kovů;
- jíly;
- uhlí;

- rašelina;
- zeolity;
- odpady ze zpracování (strusky, popílky, aj.);
- biopolymery z odpadní rostlinné či živočišné výroby (polysacharidy, huminové látky, aj.). (4)

Použití biosorpčních materiálů k odstraňování toxických kovů ze složek životního prostředí není zcela neznámou a byla jim věnována již řada výzkumů. Prvotní zmínka o biosorpci byla publikována v 30. letech 20. století. Práce Adamse a Holmesa pojednávala o odstranění vápníku a hořčíku za pomoci biosorbentů, jež byly na bázi taninu a kůry akátu. (1)

Biosorpce je považována za poměrně ekonomicky výhodnou alternativu k odstranění kovových iontů ze životního prostředí v porovnání s běžně používanými metodami. Zvýšený zájem o studium a používání biosorbentů, byl zaznamenán až koncem 80. let 20. století. První práce na toto téma se potýkaly s řadou nejasností, neboť nebyl přesně definován samotný proces a z chemického hlediska byl zkoumaný biosorbent špatně popsitelný. Poznatky, které byly zjištěny při studiu adsorpce na aktivní uhlí, pak sloužily k následnému systematickému zkoumání rovnováhy, termodynamiky a kinetiky biosorpce.

V obecné rovině platí, že schopnost vázat toxické kovy má většina biologických materiálů. Prostřednictvím buněčných stěn, které obsahují převážně polysacharidy, lipidy a proteiny a velké množství funkčních skupin např. hydroxylových (-OH), karboxylových (-COOH), aminových (-NH<sub>2</sub>), aj. dochází navázání kovových iontů. Široké využití biologických materiálů v průmyslových procesech, je však omezeno. Účastnit se průmyslových procesů mohou pouze biologické materiály s dostatečně velkou selektivitou. Biosorbent musí být rovněž dostatečně mechanicky i chemicky odolný. Právě kvůli mechanické nestabilitě bývají biosorbenty používány vsádkově někdy jen jednorázově. Pro opakované použití je nutné je mechanicky stabilizovat, což představuje proces granulace. (1)

Na Institutu environmentálního inženýrství Hornicko-geologické fakulty Vysoké školy báňské – Ostrava již řadu let probíhají intenzivní výzkumy týkající se této problematiky. Hledání nejvhodnějších biosorbentů k odstranění toxických kovů z vodného prostředí postavily základy k dalšímu bádání. Na základě provedených prací byly nalezeny optimální podmínky pro biosorpci některých prvků především ve vsádkových reaktorech.

### 3 BIOSORPCE

K zachycení polutantů, např. toxických kovů, barviv ze složek životního prostředí, lze využít následující metody. První z možností je biosorpce. Při tomto procesu dochází k navázání nežádoucích polutantů na buněčnou stěnu biosorbentu, za pomoci např. iontové výměny, adsorpce, srážení, redoxní reakce či kovalentní vazby. Celý děj biosorpce se odehrává na povrchu buňky neživých biologických materiálů, tj. na procesu se nepodílí metabolismus těchto buněk. Děj je reverzibilní, probíhá rychle, přičemž nedochází ke zvětšování vnitřního objemu buněk biosorbentu. Druhou možností, jak zachytit např. toxické kovy, je proces bioakumulace. Tento proces je naopak podmíněn kontaktem živých mikroorganismů neboli biomasy s kovovými ionty. Dojde k jejich navázání na cytoplasmatickou membránu nebo periplazmatický prostor buňky absorpcí, iontovou výměnou, transformací, redoxní reakcí, srážením, difusí nebo transportem. Bioakumulace je tedy procesem probíhající intracelulárně, podílí se na něm metabolismus biomasy, je částečně reverzibilní a způsobuje zvětšení vnitřního objemu buňky biosorbentu. (2) (5)

Složité biologické systémy ztěžují určení všech biomolekul, které se účastní na vazbě kovů. Je to dáno tím, že na akumulaci se velmi výrazně podílejí zejména bílkoviny, polysacharidy a peptidy. Mezi hlavní vazebné skupiny v jejich molekulách patří aminové, fosfátové, hydroxylové a karboxylové skupiny. Vazba iontů kovů se sorbentem je ovlivněna rovněž celou řadou vnějších a experimentálních podmínek jakými jsou např.: hodnota pH prostředí, teplota, přítomnost konkurenčních iontů, koncentrace sorbentu, vstupní koncentrace kovu. (5)

Vzhledem k tomu, že má práce je věnována studiu sorpce za pomoci neživé rostlinné hmoty, následující kapitoly budou zaměřeny pouze na tuto problematiku.

Jako biosorbenty jsou dnes využívány např. kvasinky, bakterie, houby, řasy, odpadní rostlinné produkty atd. Aby bylo usnadněno jejich použití v procesu biosorpce je vhodné upravit biosorbenty do formy granulí. Takto upravené biosorbenty získají požadovanou tuhost a jsou odolnější vůči tlaku při použití v koloně. Velikost částic granulovaných biosorbentů je následně upravována do rozmezí 0,1 až 3 mm. (2) (6)

### 3.1. BIOSORPČNÍ MECHANISMY

Principem biosorpce jsou fyzikálně-chemické interakce mezi kovem a funkčními skupinami, které jsou přítomny na povrchu biosorbentu. Mezi síly, které poutají adsorbát, což je látka vázaná na sorbent, patří:

- slabé van der Waalsovy síly, které jsou typické pro fyzikální sorpci,
- chemická vazba, která je typická pro chemickou sorpci a
- Coulombovské přitažlivé síly, což jsou síly působící při iontové výměně.

**Fyzikální sorpce** souvisí s povrchovými jevy na fázovém rozhraní. Děje se tedy na fázovém rozhraní a to díky povrchovým jevům na tuhé fázi. Dochází tak ke zvýšení koncentrace molekul látek na povrchu a k jejímu poklesu v roztoku. Současně dochází ke snížení volné povrchové energie. Jedná se poměrně o rychlý reversibilní děj, který probíhá při dostatečně nízké teplotě a má poměrně nízkou hodnotou adsorpční energie ( $\Delta H_{\text{ads}} < 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Změny lze dosáhnout poměrně snadno a to změnou teploty nebo tlaku. Pro tuto sorpci je charakteristické, že dochází k vytvoření několika vrstev naadsorbovaných molekul.

**Chemická sorpce** (vytváření málo rozpustných sloučenin) může následovat až po fyzikální sorpci. Probíhá za podmínek, kdy hodnota adsorpční energie ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) je větší než  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Během chemické sorpce dochází k vytvoření chemické vazby mezi molekulami pevné a kapalně fáze tj. dojde k chemické přeměně. Tento děj je již ireversibilní. Dochází k vytvoření monovrstvy a samotný adsorpční proces pak probíhá v adsorpčních aktivních centrech, která se vyznačují vyšší vazebnou energií, podstatnou pro vznik chemické vazby. (7) (8) (9)

V adsorpci lze diferencovat dva mezní stavy:

- Dochází ke vzájemnému působení molekuly kapaliny se sorbentem jako s kontínuem, při kterém je potenciál sorbentu závislý pouze na vzdálenosti od molekuly.
- Dochází ke vzájemnému působení molekuly kapaliny se sorbentem v jeho jednotlivých místech.

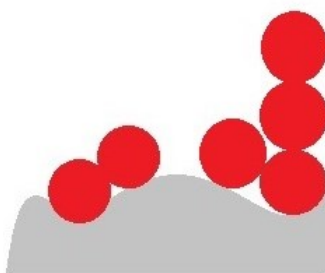
V případě, že dojde ke vzájemnému působení molekuly kapaliny se sorbentem v jeho určitých místech, může dojít k navázání:

- jedné molekuly v jednom centru (viz Obrázek č. 1), pak se bude jednat o chemickou sorpci a vychází se z Langmuirovy izotermy.



Obrázek 1: Navázání jedné molekuly v jednom centru (10)

- více molekul v jednom centru (viz Obrázek č. 2), pak se bude jednat o fyzikální adsorpci a vychází se z Brunauer-Emmett-Tellerova (BET) izotermy (10).



Obrázek 2: Navázání více molekul v jednom centru (10)

S adsorpcí souvisí také **iontová výměna**. Může docházet k výměně iontů z roztoků s adsorbovanými ionty, neboť různé ionty jsou na povrch adsorbovány rozdílnou silou. Taktéž se některé ionty odlišují vyšší afinitou k povrchu a mohou vytěsnit ionty s afinitou nižší. Jedná se o reverzibilní děj.

Iontovou výměnu lze rozdělit na:

- **Jednoduchou iontovou výměnu** - přednostně dochází k odstranění pouze jednoho iontu z roztoku. Probíhá pod vlivem elektrostatických sil. Adsorpci iontů nabyde tuhá částice elektrický náboj.
- **Výměnná iontová adsorpce** – spočívá v tom, že adsorbent nahradí ionty, které jsou adsorbované z roztoků, za jiné ionty, pocházející z:
  - vnější části elektrické dvojvrstvy nebo
  - povrchu adsorbentu. (11)

V souvislosti s iontovou výměnou se hovoří o ionexech (měničích iontů). Jedná se o látky, které disponují vlastností vyměňovat ionty mezi roztoky elektrolytů a ionexovou fází. Tuto schopnost má celá řada jak anorganických tak i organických látek. Při úpravě

vody se převážně využívají organické polymerní látky. Mezi základní činitele, jež ovlivňují jak výměnu iontů, tak i schopnost adsorpce patří:

- fyzikálně-chemické podmínky prostředí: hodnota pH, tlak, teplota, vlastnosti iontů, aj.,
- stupeň disperze adsorbentu,
- koncentrace látek,
- chemická vazba mezi adsorbovanou látkou a adsorbentem. (1) (9) (12)

Pro studium mechanismu biosorpce se používají dva způsoby provedení:

- statický (batch) systém
- a dynamický (kolonový) systém.

Dynamický, nebo také kontinuální systém poskytuje oproti statickému systému jisté výhody. Biosorbent je při použití kolony kontinuálně v kontaktu s čerstvým roztokem a koncentrace kovu v roztoku je relativně konstantní. Kdežto ve vsádkovém (statickém) systému je biosorbent vystaven stejnému roztoku, díky němuž postupně klesá nejen koncentrace kovu v roztoku, ale i rychlost a účinnost biosorpce.

Biosorpce za pomoci Troudnatce pásovaného byla studována Obalovou (13), Novotnou (14) ve statickém systému. Pro návaznost v problematice biosorpce je důležité teoreticky zpracovat adsorpci, která probíhá v dynamickém systému. Následující kapitola podrobněji popisuje dynamickou adsorpci.

### **3.1 DYNAMICKÁ ADSORPCE**

Princip dynamické adsorpce spočívá ve zjištění, jak dlouhý časový úsek je nezbytný k tomu než dojde k zahlcení biosorbentu kovem a ve zjištění množství kovu, který je biosorbent schopen navázat. Zahlcení biosorbentu znamená, že chemicky aktivovaný biosorbent, není schopen do sebe pojmout další kov přítomný v adsorbátu, tj. vstupní koncentrace kovu je totožná s koncentrací ve vytékajícím eluátu.

Dynamický proces poskytuje lepší popis adsorbčního procesu, spolehlivější výsledky a blíží reálnému použití např. při čištění kontaminovaných vod. Vychází ze statických metod a na průběhu tohoto procesu se podílejí faktory, jako je výška lože adsorbentu, rychlost průtoku kolonou, počáteční koncentrace adsorbátu, adsorpční

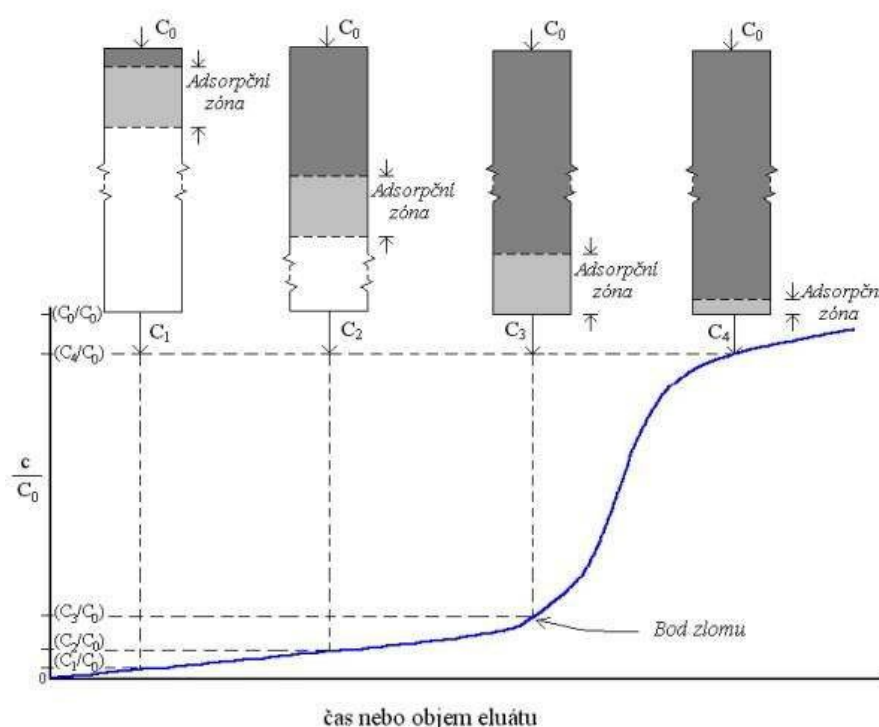
kapacita, pH, atd. Zmiňované faktory, výška lože biosorbentu a rychlost průtoku zásadně ovlivňují schopnost adsorpce. Čím je výška lože biosorbentu vyšší, tím vzrůstá i schopnost adsorpce. Naopak rychlejší průtok znamená snížení schopnosti adsorpce, neboť nedojde k dostatečnému zdržení adsorbátu s biosorbentem. Dynamický systém na rozdíl od statického, pracuje se sorbentem mokrým a rozdílná je i velikost použitých částic biosorbentu. Ve statickém systému je vhodnější využívat zrnitost  $< 0,5$  mm a u dynamického naopak větší zrnitostní frakci, aby bylo zabráněno ucpání kolony.

K adsorpci kovových iontů v náplňové koloně vrstvou biosorbentu dochází při průtoku čištěnou vodou. V první fázi procesu probíhá sorpce kovu nejrychleji. Bývá nejefektivnější, protože probíhá hned v několika prvních horních vrstvách biosorbentu. V této souvislosti se hovoří o tzv. **primární adsorpční zóně**, která je vystavena kontaktu s roztokem, který má v danou chvíli tu nejvyšší možnou koncentraci kovu. Ta se v prvních okamžicích nachází blízko vrcholu náplňové kolony. Při průtoku sorbátu kolonou jsou horní vrstvy biosorbentu postupně saturovány kovem takže je znemožněna jejich další vazba na biosorbent v koloně. V souvislosti s tímto je primární adsorpční zóna posouvána kolonou směrem dolů do nižších míst, kde ještě nedošlo k nasycení biosorbentu kovem. Klesání primární zóny je mnohem pomalejší, než je samotný průtok čištěného roztoku náplňovou kolonou. Při posunu primární adsorpční zóny směrem dolů ke konečné vrstvě biosorbentu, má kov stále větší tendenci uniknout v eluátu ven z kolony. (5)

V souvislosti s množstvím čištěného roztoku, který protekl biosorbentem, a rostoucím časem, po který roztok kolonou protéká, dochází k tzv. **fázi bodu zlomu**. Tato fáze představuje rovnováhu kolony s čištěným roztokem a po následné rychlé saturaci zbylého biosorbentu dojde k výtoku kovu z kolony. Kolona již nemá schopnost dále kov sorbovat a je proto nezbytné, aby byl biosorbent v této fázi regenerován nebo nahrazen novým. (5)

Na následujícím Obrázku č. 3 je znázorněn mechanismus biosorpčního procesu realizovaný v náplňové koloně.





Obrázek 3: Proces biosorpce v náplňové koloně (5)

### 3.1.1 Faktory ovlivňující adsorpci

Jak již bylo zmíněno adsorpce je proces, kdy dochází k přilnutí adsorbátu k povrchu adsorbentu. Tento proces je ovlivněn hned několika podstatnými faktory. Následující Tabulka č. 1 shrnuje podmínky adsorpčního prostředí a adsorbentu.

Tabulka 1: Faktory sorpce (4)

FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ SORPCI	
SORPČNÍ PROSTŘEDÍ	SORBENT
pH	velikost povrchu sorbentu
Teplota	velikost částic sorbentu
koncentrace sledovaného kontaminantu	pórovitost částic sorbentu
přítomnost jiných sorbujících látek	mechanická a chemická stabilita
poměr mezi hmotností sorbentu a objemem sorpčního roztoku	Přístupnost vazebných míst sorbentu
doba sorpce	
způsob kontaktu: staticky, dynamicky	

V pracích Obalové (13), Novotné (14), Mudruňky (15), které se zabývaly studiem biosorpce pomocí Troudnatce pásovaného (*Fomitopsis pinicola*) ve statickém systému, byly nalezeny vhodné parametry, které se podílejí na rovnovážném stavu. A právě některé z těchto parametrů, lze využít a aplikovat je do studia dynamického systému.

Pro dynamický-kontinuální systém jsou rozhodující následující parametry:

- hodnota pH,
- velikost částic biosorbentu,
- koncentrace biosorbentu,
- teplota,
- rychlost průtoku kolonou,
- výška sloupce kolony,
- velikost kolony.

Mezi nejpodstatnější faktory ovlivňující adsorpci se řadí hodnota **pH sorbátu**. Tato veličina má vliv nejen na disociaci kovových sloučenin ve vodných roztocích, ale také na aktivitu příslušných funkčních skupin na povrchu sorbentu. Při sorbování iontů s kladným nábojem jsou optimální hodnoty  $\text{pH} > 4,5$ . Naopak při sorbování iontů se záporným nábojem se oblast optimální hodnoty pH pohybuje v intervalu 1,0 – 4,0. Pokud nastane situace, kdy je hodnota pH příliš nízká, dojde k navázání vodíkových kationtů na povrch sorbentu jako prvních. Ty se zde navážou na volná adsorpční místa, a dojde tak k zabránění navázání kovových kationtů. Toho se právě využívá pro sorpci Cr(VI), který se v roztoku vyskytuje jako chromanový anion. V opačném případě, pokud dochází k nárůstu hodnoty pH, stávají se vazebná centra dostupnější pro kovové kationty nikoliv však anionty. Při výzkumu prováděném na biosorbentu Troadnatci pásovaném ve statickém systému bylo zjištěno, že úpravou tohoto biosorbentu na hodnotu  $\text{pH} = 1,1$  se výrazně urychlí biosorpční proces. (13) (14) (15) (16)

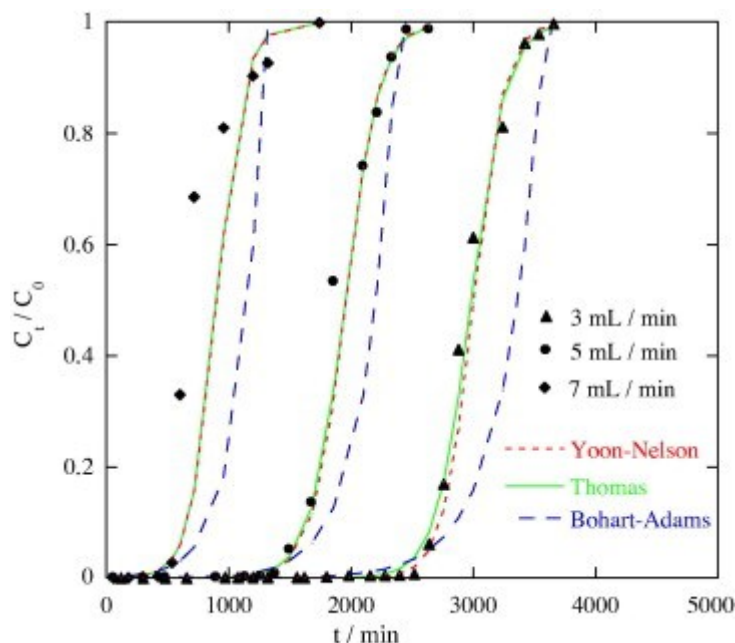
Dalším z faktorů ovlivňujících mechanismus sorpce je **teplota**. Ovlivňuje strukturální uspořádání stěny buněk biosorbentu, dále stabilní stav vazby kovu na adsorbent, na stálost kovových iontů ve vodném roztoku, aj. Pokud je mechanismem chemická sorpce, pak s rostoucí teplotou roste zároveň také sorpční účinnost sorbentu. Při fyzikální adsorpci naopak účinnost biosorpce roste nepřímou úměrou v závislosti při snižující se teplotě. Na základě mnoha studií bylo prokázáno, že například v porovnání s vlivem hodnoty pH na průběh biosorpce, není vliv teploty až tak významný a lze ji pokládat za irelevantní vzhledem k celkové účinnosti adsorpce. Z tohoto důvodu se v laboratorních podmínkách pracuje při běžných teplotách vzduchu, tedy kolem  $25^{\circ}\text{C}$ . (13) (15) (17) (18)

Velmi významný vliv na průběh biosorpce má také **koncentrace biosorbentu**. Bylo prokázáno, že biosorbent velmi dobře odstraňuje toxické kovy z vodného roztoku, pokud je jeho koncentrace vyšší. Dochází tak totiž k navýšení počtu míst, na které se mohou ionty vázat. Z toho důvodu se na rozdíl od statického systému, kdy se pracuje se suchým biosorbentem, se do systému dynamického aplikuje biosorbent mokrý. V práci Obalové (13) se nejlépe se v procesu biosorpce Troudnatci pásovaným osvědčila jeho koncentrace  $20\text{ g l}^{-1}$  modelové vody. Nicméně tato koncentrace byla aplikována ve statickém systému, ale pro dynamický systém bude nalezení nejvýhodnější koncentrace biosorbentu součástí této studie.

Velikost částic biosorbentu je důležitým faktorem a to nejen při statickém provedení, tak i dynamickém provedení. Na rozdíl od statické biosorpce, kde je vhodnější používat podsítnou zrnitost, tak u té dynamické je vhodná zrnitostní frakce větší (jednotky mm), aby nedocházelo k ucpávání kolony.

**Průtoková rychlost** je důležitým parametrem pro navrhování adsorbční kolony. Biosorpce v koloně testuje při různých rychlosti ( $\text{ml min}^{-1}$ ) v závislosti na výšce sloupce (cm) (19). Průtoková rychlost představuje závislost na čase a odpovídá celkové době průtoku potřebné k dodržení bodu zlomu. Následující Obrázek č. 4 znázorňuje různé rychlostní průtoky, při konstantním počátečním obsahu Cr(VI) ( $100\text{ g l}^{-1}$ ) a hmotností adsorbční hmoty (4 g). (20)

Kupříkladu byla prováděna studie adsorpce krystalové violeti z vodného roztoku na lůžku popela pocházejícího z tepelné elektrárny. Výzkum byl prováděn s výškou sorbentu v koloně 10 cm, kde byly zkoumány průtoky  $10$ ,  $15$  a  $20\text{ ml min}^{-1}$  při počáteční koncentraci krystalové violeti  $25\text{ mg l}^{-1}$ . Bylo zjištěno, že k bodu zlomu dochází obvykle rychleji, pokud je rychlost průtoku vyšší. Při zkoumané rychlosti průtoku  $20\text{ ml min}^{-1}$  došlo k časovému průlomu za 3,5 hodin. Avšak adsorpční kapacita byla nižší, což bylo způsobeno nedostatečnou dobou zdržení rozpuštěné látky ve sloupci kolony a nedostatečným šířením rozpuštěné látky do pórů sorbentu. Naopak při nižší rychlosti průtoku byla adsorpční kapacita vyšší, neboť byl delší časový kontakt adsorbátu se sorbentem. (21)



Obrázek 4: Znázornění různých průtokových rychlostí v procesu odstranění Cr(VI) z vodného roztoku. (20)

**Výška sloupce (lože)** náplňové kolony je jedním z rozhodujících parametrů při dynamické adsorpci, protože v podstatě ovlivňuje objem roztoku se sorbátem, který protéká kolonou nebo propustnost kolony. Nejideálnější výška lože v koloně se testuje na základě poznatků z literatury zpravidla ve třech výškách: 10, 15 a 20 cm. Výška lože závisí na výšce kolony a také jejím průměru. Jedná se vlastně o výšku použitého biosorbentu v náplňové koloně. Aby bylo dosaženo maximálního efektu provozu náplňové kolony, musí se dbát na to, aby lůžko bylo v koloně velmi dobře stabilizováno a nedocházelo ke vznosu biosorbentu.

Ke konkrétní výšce lože se vždy musí uvádět také odpovídající hmotnost biosorbentu. Obecně platí, že vyšší výška lože nebo navýšení hmotnosti použitého biosorbentu v náplňové koloně vede k vyšší účinnosti adsorpce. Je to dáno především tím, že čím je výška kolony vyšší, tím má adsorbát delší dráhu a tedy setrvává také delší dobu v kontaktu s biosorbentem.

Množství použitého biosorbentu potřebného pro ideální průběh procesu tedy závisí na průtoku adsorbátu a potřebného času pro danou adsorpci. Pokles tlaku, který nastává v koloně, závisí na výšce lože kolony a na rychlosti proudění sorbátu. (19) (21) (22)

### 3.1.2 Kinetika dynamické adsorpce

Kinetika adsorpce se zabývá studiem rychlosti odstranění rozpuštěného kovu z vodného roztoku během adsorpce. Kinetická studie se tak používá k určení účinnosti adsorpce. Hodnotí se především vstupní koncentrace studovaného adsorbátu, výška lože kolony, průtoková rychlost adsorbátu kolonou v závislosti na parametrech prostředí (hodnota pH, teplota nebo iontová síla). Účinnost adsorpce se zpravidla zvyšuje s rostoucí koncentrací adsorbátu, dosáhne se tedy nasycení při vyšších koncentracích (23).

Kinetika adsorpce ovlivňuje výslednou rychlost biosorpčního procesu a závisí na následujících dějích:

- transportu rozpuštěného kovu ve vodném roztoku, tedy adsorbátu, k povrchu použitého biosorbentu (vnější difuze),
- difusi adsorbátu v pórech biosorbentu (vnitřní difuze),
- vlastní adsorpci adsorbátu na vnitřním povrchu biosorbentu (24).

Z uvedených dějů je nejpomalejším dějem jak difuze, tak také vlastní adsorpce adsorbátu na vnitřním povrchu biosorbentu. Tyto děje budou proto děje řídící celkovou rychlost adsorpce. V případě fyzikální adsorpce bývá nejčastěji nejpomalejším dějem difuze adsorbátu v pórech biosorbentu. Naopak u chemisorpce je většinou nejpomalejším dějem aktivovaná adsorpce (26). U kontinuální (kolonové) adsorpce, kdy se adsorbát pohybuje, na rozdíl od statické adsorpce, přes nehybnou vrstvu biosorbentu, je řídícím, tedy nejpomalejším dějem adsorpce difuze adsorbátu k povrchu biosorbentu (25).

Kvalita studovaného biosorbentu se hodnotí podle jeho schopnosti navázat a udržet adsorbát v imobilizované formě. Pro tento účel se stanovuje příjem rozpuštěných kovových iontů biosorbentem jako množství adsorbátu, který je navázán na jednotku pevné fáze (hmotnost, objem). Množství nasorbovaného kovu na biosorbent lze vypočítat z konečné koncentrace použitého kovu, který zůstal nenasorbován v adsorbátu. K výpočtu biosorpční kapacity se používá následující Rovnice 1:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_f) \cdot V}{m} \quad (1),$$

kde je:

$c_0$	počáteční koncentrace kovu v roztoku, v $\text{mg l}^{-1}$ ,
$c_f$	finální koncentrace kovu v roztoku, v $\text{mg l}^{-1}$ ,
$V$	objem roztoku, v l,
$m$	hmotnost biosorbentu, v g,
$q_t$	kapacita biosorbentu, v $\text{mg g}^{-1}$ . (26)

### 3.1.3 Modelování procesu adsorpce v dynamickém systému

Pro modelování procesu adsorpce je nezbytné mít informace o tom, jak daný systém pracuje, tj. maximálně porozumět funkcím procesu, které ho vytváří. To značně usnadní celý proces modelace, přičemž však nelze konstatovat, že modelace a simulace procesu bude úplná. Při procesu modelace lze postupovat následovně:

- experiment,
- hrubý model,
- sada dalších experimentů k ověření funkce modelu,
- vylepšení modelu,
- série dalších klíčových experimentů,
- nalezení modelu.

Ani nalezení modelu však nemusí znamenat, že tento model je přesný a citlivý. Podstatou při použití adsorpčních náplňových kolon je jejich výsledná funkce a maximalizace jejich využití, neboť se může jednat o velmi nákladný proces. Cílem modelace a simulace je umožnit předpověď chování adsorpčních procesů za různých provozních podmínek, čímž se zavedení procesu podstatně zlevní a urychlí. Adsorpční proces v koloně je natolik obtížný a komplikovaný, že se bez modelace tohoto složitého systému, obsahující mnoho proměnných, nelze obejít. (27)

Z hlediska matematického popisu, lze u dynamického systému využít modely, konstruované pro jiné adsorpční nebo sorpční rovnováhy a tím zjednodušit pohled na celý proces adsorpce kovů. Pro průmyslové využití je velmi důležitý odhad průběhu adsorpce kovu.

Modelování tedy určuje nastavení různých podmínek, které ovlivňují průběh a účinnost adsorpčního procesu. V rámci studia adsorpce v náplňové koloně se blíže

zaměřím na následující matematické modely a jejich souvislosti s výškou lože a rychlostí průtoku.

- BDST (Bed-Deph Service Time) model,
- Thomas model,
- Yoon-Nelson model,
- výpočet kolonových dat.

**Bed-Deph Service Time model (BDST)** se používá k vyhodnocení kapacity a výkonnosti studovaného biosorbentu na základě výšky sloupce v závislosti na čase. Nejdůležitějšími sledovanými parametry tedy jsou výška sloupce a koncentrace adsorbátu. Tento model se aplikuje pro odhad maximální adsorpční kapacity  $Q_0$  a kinetické rychlostní konstanty  $k$ . Model BDST předpokládá, že míra adsorpce je přímo úměrná zbytkové kapacitě adsorbentu a jeho koncentraci (28). Příklad lineárního znázornění BDST modelu je znázorněn na následujícím Obrázku č. 5 .

BDST rovnice (Rovnice 2) je vyjádřena jako:

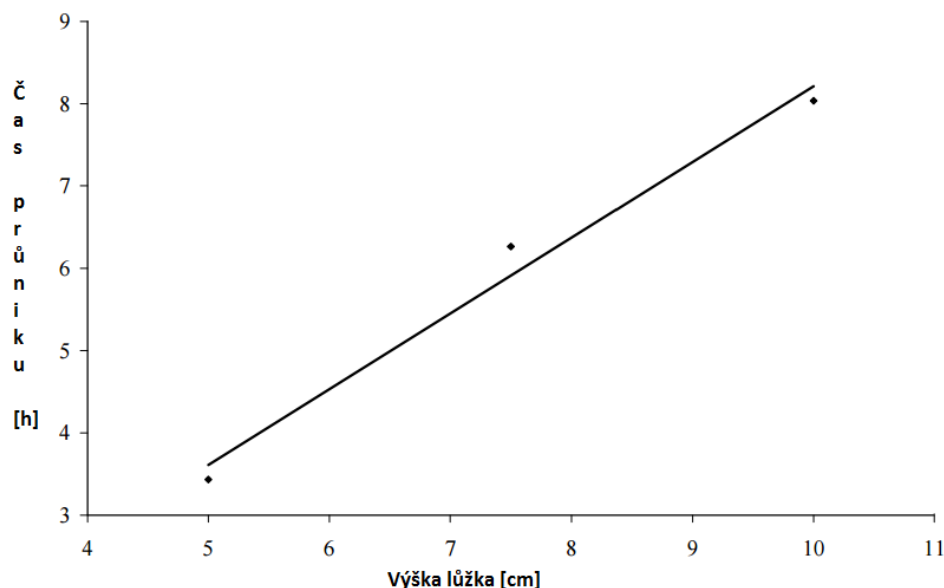
$$\ln\left(\frac{c_0}{c_b} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{k \cdot h \cdot N_0}{v}\right) - 1\right) - k \cdot c_0 \cdot t \quad (2),$$

Její úpravou lze získat její lineární tvar, vyjadřující vztah mezi výškou lože a časem (rovnice 3):

$$t = \frac{N_0 h}{v \cdot c_0} - \frac{1}{k \cdot c_0} \ln\left(\frac{c_0}{c_b} - 1\right) \quad (3),$$

kde je:

- |       |   |
|-------|---|
| $c_0$ | vstupní koncentrace, v $\text{mg l}^{-1}$ ,                           |
| $c_b$ | požadovaná koncentrace adsorbátu v bodě zlomu, v $\text{mg l}^{-1}$ , |
| $k$   | rychlostní konstanta adsorpce, v $\text{l mg h}^{-1}$ ,               |
| $N_0$ | adsorpční kapacita, v $\text{mg l}^{-1}$ ,                            |
| $h$   | výška lože v koloně, v cm,  |
| $v$   | rychlost lineárního proudění, v $\text{cm h}^{-1}$ ,                  |
| $t$   | doba provozu sloupce, v h. (28) (29)                                  |

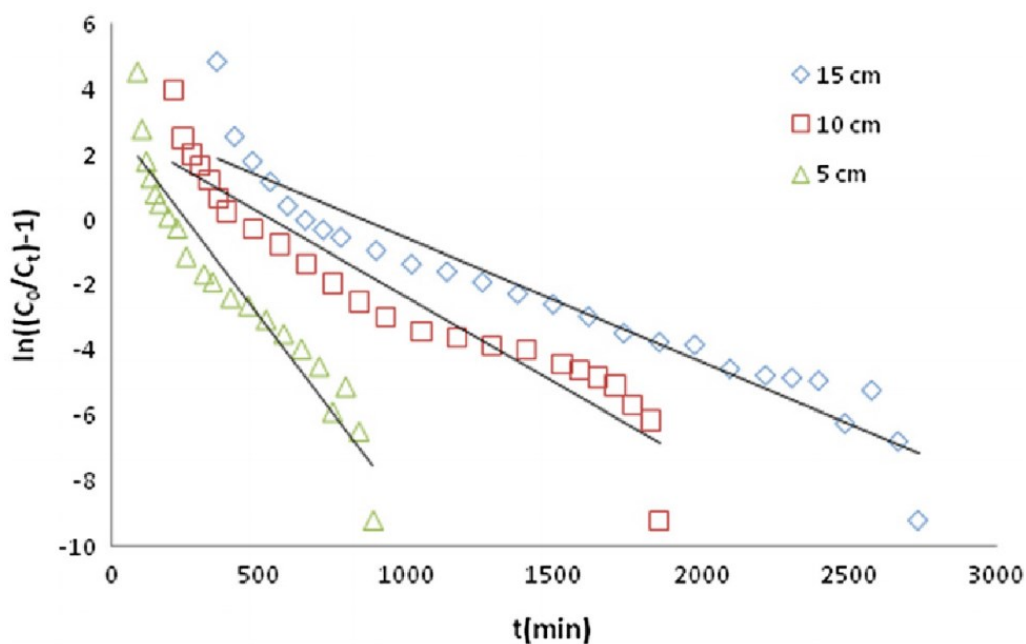


Obrázek 5: Průniková křivka - lineární zobrazení BDST modelu. (28)

**Thomasův model** je jedním z nejobecnějších a zároveň velice široce využívaných modelů k popisu chování adsorpčního procesu v náplňových kolonách s pevným ložem (fixed-bed columns). Hlavní předností Thomasova modelu je jeho jednoduchost v předpovídání průnikové křivky za různých podmínek (velikost průtoku, hodnota pH), kterou využívá i Yoon-Nelsonov model (30). Vychází z předpokladu, že proces navazuje na Langmuirovu kinetiku adsorpce/desorpce bez axiální disperze. Zároveň vychází z domněnky, že proces adsorpce není omezen žádnými vedlejšími chemickými reakcemi, ale je řízen pouze přenosem hmoty na fázovém rozhraní (31). Na následujícím Obrázku č. 6 je zobrazen příklad lineárního Thomasova modelu.

Thomasův model se používá pro odhad a porovnání průnikové křivky. Tvar průnikové křivky a zlomového času jsou důležité parametry potřebné k určení doby provozu kolony a pro její dynamické odezvy. Konstrukce průmyslové adsorpční kolony s fixním ložem vyžaduje schopnost předvídat koncentraci v závislosti na čase nebo průnikovou křivku. (30)





Obrázek 6: Příklad lineárního zobrazení Thomasova (32)

Thomasův model (Rovnice 4) definuje vztah:

$$\frac{c_t}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot c_{max} \cdot m}{F} - k_{Th} \cdot c_0 \cdot t\right)} \quad (4),$$

Linearizací Rovnice 2 lze získat Thomasovu rovnici v lineárním tvaru: (Rovnice 5):

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot c_{max} \cdot m}{F} - k_{Th} \cdot c_0 \cdot t \quad (5),$$

kde je:

- $k_{Th}$  Thomasova modelová konstanta, v  $l \text{ mg min}^{-1}$ ,
- $c_{max}$  maximální koncentrace rozpuštěné látky, v  $\text{mg g}^{-1}$ ,
- $m$  hmotnost sorbentu, v g,
- $F$  průtoková rychlost, v  $\text{ml min}^{-1}$ ,
- $c_0$  vstupní koncentrace, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,
- $c_t$  koncentrace kovu v daném čase, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,
- $t$  čas odebrání vzorku, v min. (33)

**Yoon-Nelsonův model** je méně komplikovaný než jiné předchozí modely, což je jeho předností. Matematicky je ekvivalentní Thomasověmu modelu. Jeho výhodou je skutečnost, že při jeho použití nejsou vyžadovány žádné podrobnější údaje týkající se charakteristiky adsorbátu, fyzikálních vlastností adsorpčního lože a typu biosorbentu.

Předpokladem pro tento model je míra snížení pravděpodobnosti adsorpce pro každou molekulu adsorbátu je úměrná adsorpci adsorbátu a pravděpodobnosti průlomu adsorbátu na adsorbent. Pro jednosložkový systém lze matematicky vyjádřit následovně (Rovnice 6):

$$\frac{c_t}{c_0 - c_t} = \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN}) \quad (6)$$

Úpravou Rovnice 4 lze získat lineární tvar rovnice (Rovnice 7):

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0 - c_t}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (7),$$

kde je:

- $k_{YN}$  Yoon-Nelsonova modelová rychlostní konstanta, v  $\text{l min}^{-1}$ ,
- $\tau$  doba, při které dojde k adsorpci 50 % adsorbátu, v min,
- $t$  doba průlomu, čas odebrání vzorku, v min,
- $c_0$  vstupní koncentrace, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,
- $c_t$  potřebný čas na 50% průlom adsorbátu,  $\text{mg l}^{-1}$ . (20)

### 3.1.4 Výpočet parametrů náplňové kolony

Celkové množství nasorbovaného kovu, který má být odstraněn z kolony s pevným ložem, lze vyjádřit jako poměr  $c_t/c_0$ , kde  $c_t$  je výstupní koncentrace kovu v čase  $t$  a  $c_0$  je vstupní koncentrace kovů v  $\text{mg l}^{-1}$ . Při konstrukci grafu  $c_t/c_0$  v závislosti na čase  $t$  lze získat tzv. **průnikovou křivku**. Celková kapacita kolony ( $q_{\text{total}}$  v mg) pro studovaný modelový roztok s rozpuštěným kovem a konstantním průtokem je rovna ploše pod průnikovou křivkou.  $c_{\text{ad}}$  ( $c_{\text{ad}} = c_0 - c_t$ ) v  $\text{mg l}^{-1}$  proti času  $t$  v min. (34)

**Maximální kapacita** lze vypočítat z následujícího vztahu: (viz Rovnice 8)

$$q_{\text{total}} = \frac{Q \cdot A}{1\,000} = \frac{Q}{1\,000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} c_{\text{ad}} dt \quad 8,$$

kde je:

- $q_{\text{total}}$  celková kapacita kolony, v mg,
- $t_{\text{total}}$  celková doba průtoku, v min,
- $Q$  objemový průtok, v  $\text{ml min}^{-1}$ ,
- $A$  plocha pod průnikovou křivkou. (34)

**Rovnováhu adsorbování kovu** lze vypočítat z následující Rovnice 9:

$$q_{eq(exp)} = \frac{q_{total}}{m_{total}} \quad (9),$$

kde je:

$q_{eq(exp)}$  experimentální rovnovážná adsorpční kapacita, v  $\text{mg g}^{-1}$ ,

$q_{total}$  celková maximální adsorpční kapacita kolony, v  $\text{mg g}^{-1}$ ,

$m_{total}$  celková hmotnost vysušeného biosorbentu v koloně, v g. (34)

**Celkové množství kovu**,  $W_{total}$ , které proteklo během experimentu náplňovou kolonou s fixním ložem, lze vypočítat z Rovnice 10:

$$W_{total} = \frac{c_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1\,000} \quad (10),$$

kde je:

$W_{total}$  celkové množství kovu, které proteklo kolonou v  $\text{mg l}^{-1}$ ,

$c_0$  vstupní koncentrace, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,

$Q$  objemová rychlost průtoku, v  $\text{ml min}^{-1}$ ,

$t_{total}$  celková doba průtoku, v min. (35)

**Maximální adsorpční výnos kolony Y** v procentech se vypočte z následujícího vztahu, viz Rovnice 11:

$$Y = \left( \frac{q_{total}}{W_{total}} \right) \cdot 100 \quad (11),$$

kde je:

$Y$  maximální adsorpční výnos kolony, v %,

$q_{total}$  maximální kapacita kolony, v  $\text{mg g}^{-1}$ ,

$W_{total}$  celkové množství kovu, který byl poslán do kolony, v mg. (34)

**Kritickou výšku lože  $x_0$**  lze vypočítat ze vztahu uvedeného v Rovnici 12.

$$x_0 = \frac{V}{k \cdot N_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (12),$$

kde je:

$C_0$  vstupní koncentrace, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,

$C_b$  požadovaná koncentrace adsorbátu v bodě zlomu, v  $\text{mg l}^{-1}$ ,

$k$  rychlostní konstanta adsorpce, v  $\text{l mg h}^{-1}$ ,

$N_0$  adsorpční kapacita  $\text{mg l}^{-1}$ ,

$V$  objem, v l. (36)

Kritické výšky lože je dosaženo v čase  $t = 0$ . Jedná se vlastně o takovou výšku, kdy je koncentrace v průnikovém čase  $\tau$  definována jako limitní koncentrace rozpuštěného kovu ve vodném roztoku. Koncentrace v průniku se pak porovnává se vstupní koncentrací.

**Výška přestupní zóny  $Z_0$**  se udává v cm a vypočítá se ze vztahu (Rovnice 13):

$$Z_0 = Z \left( 1 - \frac{\tau}{t_0} \right) \quad (13),$$

kde je:

$Z_0$  výška přestupní zóny v cm,

$Z$  výška lože v koloně v cm,

$\tau$  doba průniku, ve kterém vstupní koncentrace dosáhla  $1 \text{ mg l}^{-1}$ ,

$t_0$  doba vyčerpání biosorbentu, při které koncentrace dosáhla hodnoty 95 % vstupní koncentrace, v min. (37)

**Efektivní výtokový objem  $V_{eff}$**  se udává v litrech a vypočítá se z Rovnice 14:

$$V_{eff} = Q \cdot t_{total} \quad (14)$$

kde je:

$V_{eff}$  efektivní výtokový objem, v l,

$t_{total}$  celková doba průtoku, v min,

$Q$  objemová rychlost průtoku, v  $\text{ml min}^{-1}$ . (37)

## 4 BIOSORPČNÍ MATERIÁL

Pro studium biosorpčního procesu v dynamickém systému, jsem si zvolila biosorbent- Troudinatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*), který se vyznačuje výbornými schopnostmi vázat na povrch svých buněk toxické kovy. Mezi jeho další předností patří jeho dobrá dostupnost a snadná fyzikální i chemická úprava. Účinnost i přednosti tohoto biosorbentu v odstraňování Cr(VI) z vodného roztoku byly dokázány již v předchozích studiích, které byly prováděny Leřovou (38), Obalovou (13) a Roubíčkovou (39), na Institutu environmentální inženýrství HGF VŠB – TU Ostrava.

Z taxonomického dělení patří Troudinatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*) do oddělení stopkovýtrusých hub (*Basidiomycota*), podkmen (*Agaricomycotina*), třída stopkovýtrusé (*Agaricomycetes*), řád chorošotvaré (*Polyporales*), čeleď troudnatcovité (*Fomitopsidaceae*), rod troudnatec (*Fomitopsis*). Dle způsobu příjmu živin je řazen mezi saprofytické dřevokazné houby. Je to houba nejedlá. Vyskytuje se celoročně hojně na odumřelých ale i živých stromech jehličnanů např. smrku, jedli i na listnatých stromech např. buku, dubu, bříze, olši, javoru.

Plodnice je víceletá, střečovitá kopytovitá nebo polokruhovitá, bokem přirostlá. Klobouk mívá šířku kolem 5 až 30 cm a tloušťku 2 až 15 cm. Na povrchu je zbrázděný s tvrdou pryskyřičnou kůrou, která je v mládí načervenalá či žlutooranžová a lesklá, ve stáří se stává jeho klobouk matným a barva se mění na šedohnědou až černou, jak je vidět na Obrázku č. 7. Póry mají okrouhlý tvar s průměrem kolem 4 - 5 mm, smetanové, nažloutlé až hnědavé barvy. Tloušťka dužiny se pohybuje kolem 2 - 4 cm je korkovitá nebo dřevnatá, která tvoří hymenofory předchozích sezón v bělavé, okrové až žlutohnědé barvě a při naříznutí se projevuje štiplavou, nakyslou vůní.



Obrázek 7: Troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*). (40)

Existují dva druhy troudnateců a to Troudnatec kopytový (*Fomes fomentarius*) a Troudnatec lékařský (*Laricifomeles officinalis*), u kterých hrozí možná záměna s Troudnatcem pásovaným. (41) (42) (43) (44) (45)

Jako jediné organismy mají dřevokazné houby, tedy i Troudnatec pásovaný, schopnost produkovat komplex enzymů, díky kterým rozkládají všechny složky dřeva. Mezi hlavní složky dřeva patří:

- **Celulosa** – její zastoupení ve dřevě se pohybuje kolem 40 – 50 %. Je to krystalický polysacharid složený z glukosových jednotek, spojených glykosidickou vazbou, s relativně nízkou molekulovou hmotností, je ve vodě nerozpustná a dává dřevu pevnost.
- **Lignin** – jeho obsah ve dřevní hmotě je 20 – 30 %. Je to nepravidelně uspořádaný polymer, tvořen fenoly, tmavé až černé barvy, ve vodě nerozpustný. Dává dřevu hydrofobicitu a ovlivňuje jeho tvrdost.
- **Hemicelulosa** – její zastoupení ve dřevě je 20 – 30 %. Jedná se o polysacharid s nižší molekulovou hmotností než celulosa a spoluovlivňuje tvrdost dřeva. Mezi nejběžnější hemicelulosy patří glukomanany a xylany.

Tyto tři hlavní složky vytvářejí ve dřevě obtížně oddělitelný komplex - **lignocelulosu**, která je zároveň považována za jeden z nejdokonalejších přírodních polymerů. Zatímco celulosa může být rozkládána a využívána řadou organismů, je naopak lignin prakticky pro všechny organismy toxický. Hlavním důvodem k rozkládání ligninu je

obnažení celulosy, kterou pak následně houba rozkládá a využívá jako zdroj energie a uhlíku, neboť při samotném rozkladu ligninu by houba žádnou energii nezískala.

Jak již bylo zmíněno, Troudinatec pásovaný je dřevokazná houba a patří do skupiny hub hnědé hniloby, což znamená, že dochází k rozkladu pouze celulosy a hemicelulosy a přítomný lignin zůstává nedotčen. Na základě toho dřevo po napadení hnědne a ztrácí svou pevnost. Mezi další dřevokazné houby podle rozkládaných složek patří houby bílé hniloby a měkké hniloby. (46) (47)

A právě využití dřevokazných hub hnědé hniloby, obsahující lignocelulosní komplex, byl studován za účelem využití jeho složky celulosy, jako obnovitelného zdroje energie (48). Jiná studie byla zaměřena na zkoumání degradace DDT (dichlordifenyltrichlorethan) prostřednictvím Troudinatece pásovaného. Bylo zjištěno, že z celkového DDT, přítomného na médiu bramborové dextrózy, dojde za jeho pomoci k degradaci přibližně ze 63 % a při degradaci dojde k produkci metabolického produktu DDD -[1,1-dichlor-2,2-bis (4-chlorfenyl)ethan]. Součástí výzkumu bylo i vyzkoumat, zda se a v jaké míře na degradaci podílela Fentonová reakce (49). Tyto Fentonové reakce jsou často zmiňovány ve spojitosti s oxidačním odbouráváním alkoholů, aldehydů, etherů, fenolů, ketonů, polycyklických aromátů, PCBs, organických halogenových látek, atd. Svou důležitost sehrávají v chemické předúpravě odpadní průmyslové vodě např. z chemického, farmaceutického průmyslu nebo textilní výroby a právě díky této neselektivnosti jsou Fentonovy reakce předurčeny k čištění některých problematických typů vod. Vyznačují se svou nízkou náročností na technologické vybavení, relativně finančně nenáročné z hlediska použití potřebných chemikálií a jsou neškodné z pohledu zátěže na životní prostředí. (50)

## 5 CHROM

Chrom je charakterizován jako stříbrobílý kov, který se vyskytuje v oxidačních stavech od  $-II$  do  $+VI$ . Běžně se však vyskytuje v oxidačním stavu 0 (kovový chrom),  $+II$ ,  $+III$ ,  $+VI$ . Čistý chrom je kyslíkové atmosféře nestálý a vytváří na jeho povrchu ochrannou vrstvičku. Ve formě sloučenin je nejstálější chrom v oxidačním stavu  $III$  a naopak chrom v oxidačním stavu  $VI$  se projevuje silnými oxidačními účinky. (51)

S chromem se lze setkat zejména ve výrobě speciálních slitin, ocelářství nebo v galvanickém pokovování. Chromany se využívají k výrobě organických hnojiv a spolu s chromitými solemi slouží k moření a leptání kovů, uplatňují se při vybarvování tkanin, při vyčiňování kůží, aj. Oxidy chromu jsou používány jako oxidační činidlo, k výrobě organokovových sloučenin a esterů kyseliny chromové. Za zmínku stojí fakt, že chrom v oxidačním stupni  $VI$  se doposud vyskytuje ve vozidlech především na spojovacím materiálu (matky, šrouby, šrouby kol, podložky aj.) a na různorodých kovových dílech (pružiny, závěsy dveří a kapot, hadicové svorky, sestavy zámků aj.). Dle směrnice EU 2000/53/EG, která v podstatě vylučuje užití galvanických povrchových úprav slitinovými a zinkovými povlaky s použitím chromu s oxidačním číslem  $VI$ , byla stanovena maximální přípustná hodnota Cr(VI) chromu na vozidlo s hmotností do 3,75 t a to 2 g. Jelikož není dostupná metoda, kterou by se dalo stanovit jeho celkové množství v reálném vozidle, je dle vyhlášky vyžadováno, že nebude Cr(VI) v galvanizovnách používán. Dotýká se to především finální úpravy pasivace.

Při galvanickém zinkování se využívají zejména tyto následující pasivace:

- Pasivace žlutým chromátem, který obsahuje Cr(VI) ve formě chromátů kovů alkalických zemin a zinku. Využívá se zejména na aplikacích, které vyžadují několikanásobně vyšší korozní odolnost. Avšak díky přítomnosti Cr(VI), u kterého je jeho používání omezováno výše uvedenou vyhláškou, je nahrazována pasivací silnovrstvou. Silnovrstvá pasivace se vyznačuje stejně vysokou korozní odolností jako pasivace žlutým chromátem, ale provádí se bez již zmiňovaného šestimocného chromu. Probíhá za teplot okolo  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a je tudíž náročnější na časové zpracování.



- Pasivace tzv. modrým chromátem, která obsahuje Cr(III), není v této vyhlášce nijak dotčena. Je aplikována na povrchy, které jsou korozně namáhány méně a plní úlohu spíše po designové stránce.

Nebezpečí Cr(VI) ve spojitosti s provozem automobilů, recyklaci či při skladování autovraků tkví ve vyluhování jeho iontů do vod. (52) (53) (54) (55)

Mezi zdroje emisí chromu v ovzduší, které jsou vázané na prachové částice, jsou částice, které se uvolňují při spalování fosilních paliv v trojmocném stavu. Mezi další zdroje patří cementárny, spalovny komunálních odpadů, polétavý azbest, atd. Následnou suchou či mokrou depozicí, při jeho průměrné době deset dní setrvání v atmosféře, přechází do půdy nebo vody. Ve vodném prostředí jsou původci antropogenního znečištění chromem odpadní vody z barevné metalurgie, kožedělného, textilního průmyslu, z povrchové úpravy kovů. Do půdního prostředí se znečišťující emise chromu dostávají prostřednictvím špatně zabezpečených skládek a při nedostatečném nakládání s odpady, které obsahují chrom. (51)

Chrom, v závislosti na oxidačním čísle, má vliv na lidské zdraví a životní prostředí. S oxidačním číslem se mění jeho toxicita vůči živým organismům. Zatímco Cr(III) je řazen mezi esenciální prvky podílející se na metabolismu savců, Cr(VI) se vůči živým organismům chová toxicky.

Chrom v oxidačním stupni VI je řazen mezi karcinogeny, které způsobují karcinom plic. V buňce je Cr(VI) redukován na Cr(III), kdy s pravděpodobností dojde k navázání na fosfátové vlákno DNA a vlivem tohoto navázání dojde ke změnám v genetickém kódu buňky. Tudíž sloučeniny Cr(VI) se projevují mutagenním účinkem. Jak při krátkodobých expozicích vysokými dávkami, tak při dlouhodobých expozicích způsobují tvorbu vředů na kůži, poleptání nosní sliznice až po tvorbu nádorů v nosní dutině, poškození ledvin, jater, astmatické záchvaty u citlivějších jedinců, atd. Kyselina askorbová má schopnost redukovat šestimocný chrom na chrom trojmocný a tudíž je používána jako protijed. (56)

## 5.1 Chrom ve vodném prostředí

Chrom se do vodného prostředí dostává především vypouštěním do odpadních vod, které pocházející z nejrozličnějších zdrojů průmyslových odvětví. Za významné zdroje, při nichž se využívá chrom, patří chemický, hutní, sklářský, textilní průmysl, dále elektrotechnika a strojírenská výroba. A právě strojírenská výroba je v porovnání s ostatními průmyslovými

odvětvími nejrozšířenější, co se týká použití sloučenin chromu a zároveň je vysoká jeho mobilita do vodného prostředí z důvodu vzniku velkého objemu odpadní vody. (53)

Přítomnost chromu v povrchové vodě je možný v oxidačním stupni III nebo VI. Chrom v oxidačním stupni III má významný vliv na sorpci především v alkalickém prostředí na hydratovaných oxidech hliníku, železa, manganu aj., tudíž je nemalá část chromu v přírodní vodě vázána na sedimenty a nerozpuštěné látky. Ionty chromu v oxidačním stupni III snadno podléhají hydrolyze a následně se vylučuje  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Naopak u chromu v oxidačním stavu VI se projevuje dobrá rozpustnost ve vodě, s výjimkou chromanu olovnatého, barnatého a stříbrného. Chrom v oxidačním stupni VI se vyskytuje ve formě záporně nabitých komplexů, je velmi silným oxidačním činidlem, je mobilnější a v přítomnosti organické hmoty v anaerobním prostředí dochází k jeho poměrně rychlé redukci na Cr(III). Je velmi toxický pro vodní živočichy. (56)

Oxidačně redukční potenciál ve vodě se pohybuje v rozmezí hodnot od -0,5 V do 0,5 V, přičemž může docházet buď k redukci Cr(VI), nebo naopak k oxidaci Cr(III). Redukce probíhá za přítomnosti Fe(II), organických látek, které obsahují thiolovou skupinou, huminových látek nebo za výskytu sulfidické síry. Oxidační reakce Cr(III) může probíhat působením sloučenin manganu. (57)

Přípustné množství chromu v odpadní vodě vypouštěné do vodného prostředí je ošetřeno emisními standardy. Ohlašovací povinnost pro úniky chromu a jeho sloučenin do vody činí  $50 \text{ kg rok}^{-1}$  a prahová hodnota pro přenosy v odpadních vodách je  $50 \text{ kg rok}^{-1}$ . Například pro textilní průmysl, přípustná hodnota vypouštěného Cr(VI), činí  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$ , u průmyslových odvětví, do kterých spadá tepelná úprava kovů, lakování, smaltování, povrchová úprava plastů a kovů a elektrotechnická úprava je přípustná hodnota šestimocného chromu stanovena na  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  (58) (56). V případě přítomnosti chromu v pitné vodě je ve vyhlášce č. 252/2004 Sb. specifikována nejvyšší mezní hodnota chromu  $50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ . (59)

## 6 PRAKTICKÁ ČÁST

V následující praktické části, budou popsány použité metodiky a diskutovány získané výsledky. Vzhledem k tomu, že má práce navazuje na práce Obalové (13) a Mudruňky (15), které byly věnované biosorpci ve statickém systému, rovněž za pomoci dřevokazné houby *Troudnatce* pásovaného, budu vycházet ze závěrů těchto studií. Pro studium dynamické biosorpce budu využívat následující faktory, které se ve statickém systému projevovaly jako optimální:

- mechanická úprava biosorbentu,
- chemická aktivace biosorbentu,
- teplota,
- hodnota pH,
- vstupní koncentrace Cr(VI).

### 6.1 Metodika mechanické úpravy *Troudnatce* pásovaného

S ohledem na kontinuitu experimentů jsem v mém výzkumu použila stejnou směs biosorbentu, jakou používali Obalová (13) a Mudruňka (15). Směsný vzorek *Troudnatce* pásovaného pochází z různých lokalit smíšených lesů v Moravskoslezském kraji. Sbírány byly čerstvé plodnice, které se musely ihned po nasbírání rozkrájet na menší kousky o velikosti cca 5 cm a to vzhledem k tomu, že by při vyschnutí ztvrdly a nebylo možné s nimi pracovat.

Mechanická úprava této směsi *Troudnatce* pásovaného probíhala za pomoci mobilního drtiče RAPTOR 624, typ HT 6523 (Werco, Česká republika). Poté byly na laboratorním mlýnu IKA A 11 basic (IKA-Werke, Německo) namlety na ještě menší zrnitostní frakci. Namletá směs byla předsušena při laboratorní teplotě  $20 \pm 2$  °C, po dobu 24 h. Autoři při vsádkovém provedení zvolili jako neoptimálnější zrnitostní frakci <0,5 mm. Ta by však pro dynamický systém nebyla příliš vhodná, protože na základě literárních zdrojů je vhodnější používat větší velikost částic, aby se zabránilo vzniku případných kanálků ve sloupci biosorbentu nebo k ucpávání kolon. Biosorbent byl proto zrnitostně roztříděn na souboru sít z nerezové oceli RETSCH (BRD) na frakci o velikosti zrn 0,5 – 2,0 mm.

## 6.2 Metodika chemické aktivace Troudnatce pásovaného

Pro chemickou aktivaci biosorbentu jsem vycházela z poznatků vsádkového provedení autorů Obalové (13) a Mudruňky (15). K aktivaci jsem proto používala jako aktivační činidlo kyselinu chlorovodíkovou (HCl) o molární koncentraci  $1,00 \text{ mol l}^{-1}$ . Biosorbent byl aktivován aktivačním činidlem po dobu 1 h, při otáčkách  $150 \text{ ot. min}^{-1}$  v třepačce s termostatem značky IKA® KS 4000i Control Incubator Shakers (Německo), (Obrázek č. 8).



**Obrázek 8: Aktivace Troudnatce pásovaného, třepačka s termostatem značky IKA® KS 4000i Control Incubator Shakers.**

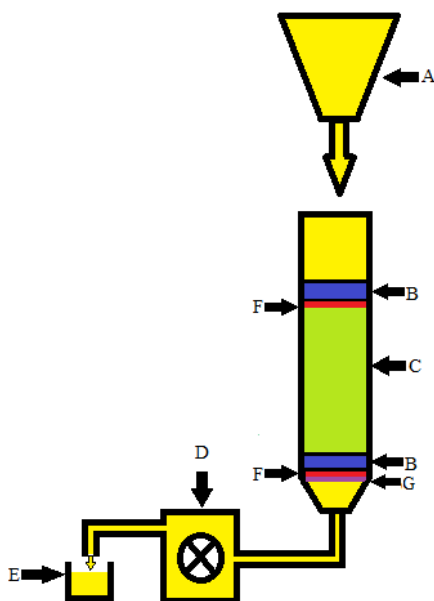
V dynamickém systému se, na rozdíl od systému statického, pracuje s mokrým biosorbentem. Na základě této skutečnosti jsem proto mechanicky předpřipravený vysušený biosorbent do konstantní hmotnosti nejprve nasypala do kolony, aby výška lože odpovídala 10 cm, (15 cm a 20 cm). Biosorbent jsem v koloně pečlivě utlačila, abych zamezila volným místům mezi částicemi biosorbentu. Poté jsem biosorbent odstranila z kolony a zvážila ho. Tak jsem získala jeho hmotnost pro příslušnou výšku sloupce. Pro výšku lože 10 cm byla navážka 26 g, pro výšku lože 15 cm byla navážka 45 g a pro výšku lože 20 cm byla navážka 55 g. Vzorek biosorbentu jsem navážila na analytických vahách typu TB – 215D (Denver Instrument, Germany), následně nasypala do plastové vzorkovnice a přidáním aktivačního činidla jsem vzorek připravila na samotný proces aktivace.

Vlastní chemickou aktivaci jsem prováděla na třepačce s termostatem značky IKA® KS 4000i Control Incubator Shakers (Německo). Po 1 h jsem slila aktivační činidlo

do sběrné nádoby a biosorbent několikrát promyla destilovanou vodou, abych sorbent zbavila případných zbytků aktivačního činidla. Kontrolu účinnosti vymytí jsem prováděla měřením hodnoty pH pomocí pH-metru typ ION 340i (WTW, Česká republika).

### 6.3 Metodika stanovení optimální výšky lože biosorbentu

Skleněnou náplňovou kolonu s fritou jsem nejdříve promyla destilovanou vodou. Na dno kolony jsem umístila skleněné kuličky a na ně jsem rovnoměrně rozprostřela křemičitou vatu, aby nedošlo k zanesení frity biosorbentem. Poté jsem kolonu naplnila mokrým chemicky aktivovaným biosorbentem na požadovanou výšku lože. Biosorbent jsem vždy průběžně utlačovala, abych předešla vzduchovým bublinkám, které by mohly negativně ovlivnit průběh sorpce. Nakonec jsem biosorbent opět převrstvila křemičitou vatou a skleněnými kuličkami, abych jednak zabránila vznosu biosorbentu a také kvůli lepšímu rozložení vstupního roztoku po celé ploše kolony. Takto byla kolona připravena pro vlastní experiment. V následujícím Obrázku č. 9 je znázorněna používaná kolona.



Obrázek 9: Biosorpce v průtokové koloně.

Vysvětlivky:

A - modelová voda s obsahem Cr(VI), B - vrstva skleněných kuliček, C – chemicky aktivovaný biosorbent - *Troudnatec pásovaný (Fomitopsis pinicola)*, D – průtokové membránové čerpadlo, E – eluát, F – křemičitá vata, G – frit.

Po naplnění kolony chemicky aktivovaným mokrým biosorbentem do výšky lože 10 cm, (15 cm, 20 cm), jsem začala kolonu prolévat modelovou vodou s obsahem Cr(VI) o koncentraci 100 mg l<sup>-1</sup>. Experiment byl prováděn při konstantní průtokové rychlosti

10 ml min<sup>-1</sup>. V první hodině, od začátku prolévání jsem vytékající eluát odebírala po 10 min do předem označených vzorkovnic. Poté jsem vytékající eluát odebírala co půl hodiny až do cca 10% účinnosti biosorbentu. Následně jsem eluát opět odebírala co 10 min a pokračovala až do přesycení biosorbentu, tzn. Do doby, kdy z kolony vytékal eluát o stejné koncentraci jako byla vstupní koncentrace Cr(VI), tedy 100 mg l<sup>-1</sup>. Veškeré koncentrace vytékajícího eluátu jsem stanovovala spektrofotometricky na přístroji DR 2800 (fa HACH LANGE GmbH, Německo), a to bezprostředně po každém odběru eluátu.

#### 6.4 Metodika stanovení optimální průtokové rychlosti

Stanovení optimální průtokové rychlosti náplňovou kolonou, jsem prováděla za pomoci průtokového membránového čerpadla PCD 84. Kolonu jsem před použitím promyla destilovanou vodou, sestavila, jak bylo popsáno výše a naplnila aktivovaným mokrým biosorbentem do požadované výšky Na čerpadle jsem nastavila zkoumanou rychlost průtoku, a sice 20 ml min<sup>-1</sup>, (50 ml min<sup>-1</sup> a 100 ml min<sup>-1</sup>), napojila kolonu pomocí hadičky k čerpadlu, uvedla do chodu a současně začala kolonu prolévat modelovou vodou s obsahem Cr(VI) o koncentraci 100 mg l<sup>-1</sup>. Napojení kolony k čerpadlu je znázorněn na Obrázku č. 10.



Obrázek 10: Napojení průtokového membránového čerpadla PCD 84 k průtokové koloně.

Stanovení optimální průtokové rychlosti jsem prováděla totožným způsobem, jako při stanovování optimální výšky lože biosorbentu, které jsem popsala výše. Koncentrace vytékajícího eluátu jsem stanovovala opět za pomoci spektrofotometrického přístroje DR

2800 (fa HACH LANGE GmbH, Německo), pravidelně a bezprostředně po každém odběru eluátu.

## 6.5 Metodika stanovení Cr(VI)

Vstupní koncentraci Cr(VI) v modelové vodě a zbytkovou koncentraci Cr(VI) v eluátu jsem stanovovala spektrofotometricky na přístroji DR 2800 (fa HACH LANGE GmbH, Německo), dle ČSN ISO 11083 (75 7424) Jakost vod – Stanovení chromu (VI) Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكاربazidem. (60) Zásadou stanovení je chemická reakce 1,5-difenyلكاربazidu na 1,5-difenyلكاربazon, který společně s chromany či dichromany v kyselém prostředí vytvoří červeno-fialový komplex. Měření probíhá při vlnové délce 540 nm.

Zásobní roztok s obsahem Cr(VI) o koncentraci 1 000 mg l<sup>-1</sup> byl připravován z dichromanu draselného (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) od firmy Penta, vysušeného do konstantní hmotnosti, jeho rozpuštěním v destilované vodě. Modelové roztoky o koncentraci 100 mg l<sup>-1</sup> byly připravovány průběžně během experimentu. Vzhledem k tomu, že pro biosorpci byla v závěrečných pracích, ze kterých jsem vycházela, doporučena jako optimální hodnota pro biosorpci Cr(VI) Trounatec pásovaným hodnota pH 1,1, byl pro přípravu modelového roztoku používán pufr (pH = 1,1). Hodnota pH byla ověřována pomocí stolního pH-metru typu ION 340i (WTW, Česká republika).

## 6.6 Metodika hodnocení výsledků

Všechna stanovení koncentrace Cr(VI) jsem realizovala vždy v den experimentu, abych předešla chybám měření.

Každý vzorek eluátu odebraného v daném časovém intervalu jsem měřila celkem třikrát, takže veškerá data, která byla použita pro vyhodnocení experiment, jsou průměrem třech nezávislých měření. Odchylka výsledků činila maximálně ±2 - 3 %.

Všechny výpočty a použité statistické metody byly provedeny pomocí Microsoft Excel 2013. Všechna měření proběhla za konstantních experimentálních podmínek.

## 7 VÝSLEDKY

V kapitole výsledky jsou vyhodnocena data, která byla získaná v rámci studia optimální výšky lože náplňové kolony a určení optimální rychlosti průtoku adsorbátu kolonou při odstraňování Cr(VI) pomocí chemicky aktivovaného (1M HCl, doba aktivace 1 h) Troudnatce pásovaného o zrnitostní frakci 0,5 – 2 mm. Pro výpočty a modelaci adsorpčního děje byly použity matematické modely (Thomasův model, Yoon-Nelsonův model a BDST model).

### 7.1 Optimální výška lože biosorbentu v koloně

Studium ideální výšky lože v náplňové koloně bylo realizováno pro výšky 10, 15 a 20 cm. Uvedené výšky byly zvoleny na základě studia odborné literatury. Experiment byl prováděn za konstantního průtoku ( $10 \text{ ml min}^{-1}$ ), který byl zajištěn průtokovým membránovým čerpadlem. Vstupní koncentrace Cr(VI) v modelovém roztoku byla  $100 \text{ mg l}^{-1}$  a jeho hodnota pH byla 1,1. Hodnota pH modelového roztoku byla zvolena na základě doporučení závěrečných prací. Eluát, který protekl kolonou, byl odebírán v pravidelných časových intervalech (viz kapitola 6.3 „Metodika stanovení optimální výšky lože biosorbentu“).

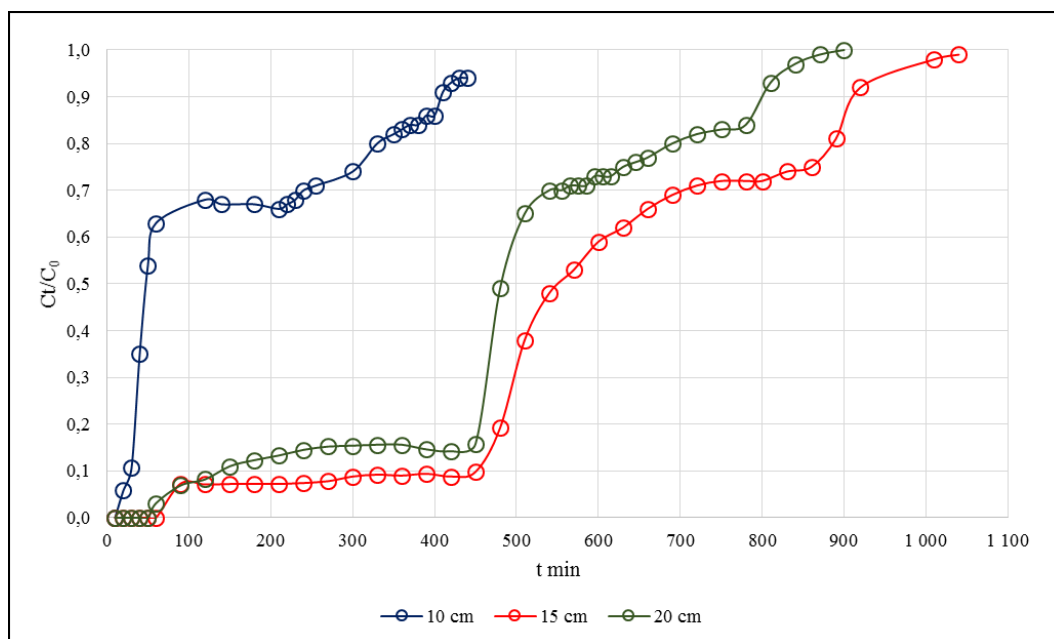
Na Obrázku č. 11 je graficky znázorněna závislost adsorpce Cr(VI) na čase pro různé výšky lože za konstantního průtoku  $10 \text{ ml min}^{-1}$ , vstupní koncentrace modelového roztoku Cr(VI)  $100 \text{ mg l}^{-1}$  o  $\text{pH} = 1,1$ .

Z grafu je na první pohled patrné, že nejhorší sorpce Cr(VI) byla zaznamenána v případě, kdy byla výška lože 10 cm (tj. 32 g biosorbentu). V podstatě přibližně po 20 min došlo k prudkému zlomu, který je označován jako tzv. zlomový čas  $\tau$ . Od té doby sorpční kapacita biosorbentu prudce klesala, až do jeho plného nasycení po 420 min, kdy byla koncentrace Cr(VI) v eluátu shodná se vstupní koncentrací. Za čas, kdy dojde k nasycení biosorbentu  $t_0$  lze však považovat již 410. min, kdy jeho účinnost byla pouze 9 %.

Z obrázku je dále patrné, že průběh křivek vyjadřujících závislosti adsorpce Cr(VI) na čase při výškách lože v koloně 15 cm a 20 cm má velmi podobný průběh. V obou případech totiž došlo přibližně ve stejném čase k bodu zlomu ( $\tau_{15} = 90 \text{ min}$ ,  $\tau_{20} = 60 \text{ min}$ ).



Za neoptimálnější výšku lože však lze považovat 15 cm a to vzhledem k tomu, že doba nasycení biosorbentu byla delší téměř o 2 h ( $t_{0,h=15\text{ cm}} = 920\text{ min}$ ;  $t_{0,h=20\text{ cm}} = 810\text{ min}$ ).



Obrázek 11: Závislost adsorpce Cr(VI) na čase při různých výškách lože biosorbentu v koloně.

V následující Tabulce č. 2 jsou uvedeny jednotlivé hodnoty zlomových časů  $\tau$ , které odpovídají době, kdy došlo k odstranění cca 95 % ze vstupní koncentrace Cr(VI) a jednotlivé časy nasycení  $t_0$ , které odpovídají době odstranění cca 10 % ze vstupní koncentrace Cr(VI) při různých výškách lože v koloně.

Tabulka 2: Srovnání času zlomu a času nasycení při různých výškách adsorbentu v koloně.

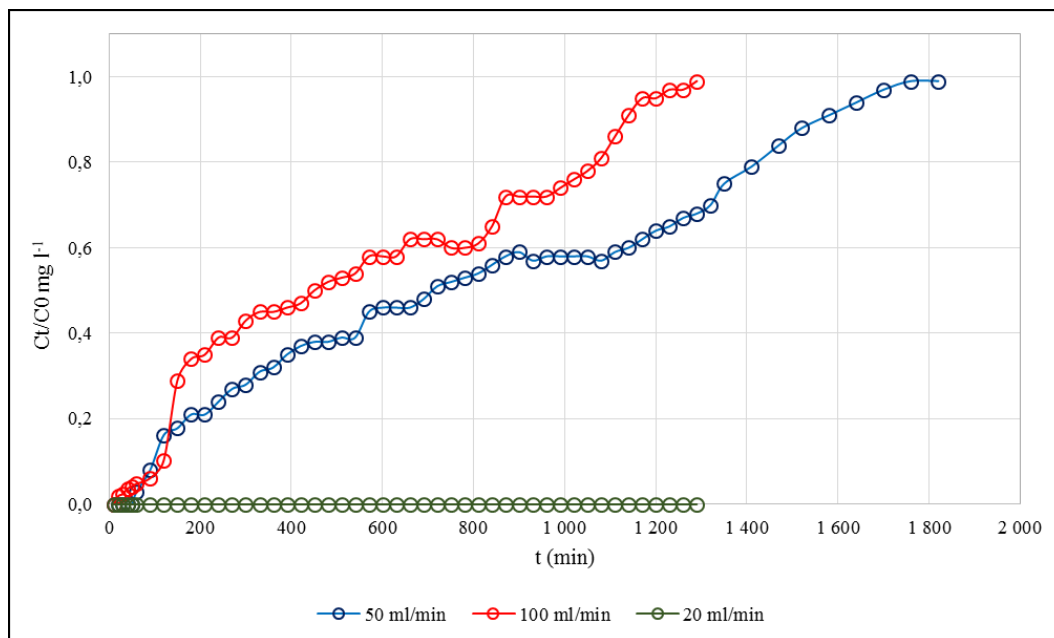
Výška lože	10 cm	15 cm	20 cm
Čas zlomu ( $\tau$ ) v min	20	90	60
Čas nasycení ( $t_0$ ) v min	410	920	810

**Závěr:** Na základě zjištěných výsledků byla pro další experimenty zvolena výška lože v koloně 15 cm. Při použití této výšky kolona měla nejlepší účinnosti odstranění Cr(VI) po dobu 90 min a k úplnému nasycení adsorbentu došlo až 920 min po zahájení experimentu.

## 7.2 Optimální průtoková rychlost

V rámci studia optimálního průtoku sorbátu kolonou byly experimentálně testovány následující průtokové rychlosti: 20, 50 a 100 ml min<sup>-1</sup> a to při výšce lože (15 cm), která byla zvolena na základě předchozího experimentu. K zajištění konstantního průtoku bylo použito průtokové membránové čerpadlo s nastavitelným průtokem. Počáteční koncentrace Cr(VI) v roztoku byla opět 100 mg l<sup>-1</sup>. Experiment probíhal při ideální hodnotě pH = 1,1, která byla vybrána na základě doporučení závěrečných prací, ze kterých bylo čerpáno.

Na Obrázku 12 je znázorněna závislost adsorpce kovu na rychlosti průtoku při ideální hodnotě pH.



Obrázek 12: Závislost biosorpce Cr(VI) Troudnatcem pásovaným na rychlosti průtoku kolonou.

Vzhledem k tomu, že při použití rychlosti průtoku sorbátu 20 ml min<sup>-1</sup> byla účinnost biosorbentů 100% po dobu téměř 22 h (1 290 min), byl experiment ukončen a pro další experimenty byla průtoková rychlost navýšena na 50 ml min<sup>-1</sup> a 100 ml min<sup>-1</sup>.

Z grafů uvedených na obrázku je velmi dobře patrné, že tvar obou křivek znázorňujících závislost účinnosti biosorbentu na rychlosti průtoku sorbátu kolonou, má podobný tvar. Při studované rychlosti 50 ml min<sup>-1</sup> byl zaznamenán zlomový čas po 1 h. K úplnému nasycení biosorbentu došlo až téměř po 30 h (1 820 min) biosorpce Cr(VI). Za dobu, kdy dojde k nasycení biosorbentu  $t_0$  lze však považovat již 1 580. min, kdy jeho účinnost byla pouze 9 %.

Při rychlosti průtoku  $100 \text{ ml min}^{-1}$  již byla účinnost biosorbentu dle očekávání horší. Zlomový čas byl zaznamenán o 20 min dříve, než při průtokové rychlosti  $50 \text{ ml min}^{-1}$ , tedy v 40. min. Doba, za kterou dojde k nasycení biosorbentu  $t_0$  byla zaznamenána v 1 140. min, kdy jeho účinnost byla pouze 9 %. Troudinatec pásovaný byl zcela nasycen po 21,5 h, kdy již nebyl schopen odstraňovat ze sorbátu. I přes poměrně vysokou rychlost průtoku lze konstatovat, že účinnost biosorbentu byla celkem dobrá.

V následující Tabulce č. 3 jsou pro lepší srovnání a vyhodnocení výsledků zlomového času  $\tau$ , která odpovídá odstranění cca 95 % ze vstupní koncentrace Cr(VI) a době nasycení biosorbentu  $t_0$ , který odpovídá odstranění cca 10 % ze vstupní koncentrace Cr(VI) při studovaných průtocích adsorbátu kolonou.

**Tabulka 3: Srovnání zlomového času a doby nasycení biosorbentu v závislosti na rychlosti průtoku sorbátu kolonou.**

Průtoková rychlost	$20 \text{ ml min}^{-1}$	$50 \text{ ml min}^{-1}$	$100 \text{ ml min}^{-1}$
Zlomový čas ( $\tau$ ) v min	*	60	40
Doba nasycení ( $t_0$ ) v min	*	1 580	1 140

Vysvětlivky:

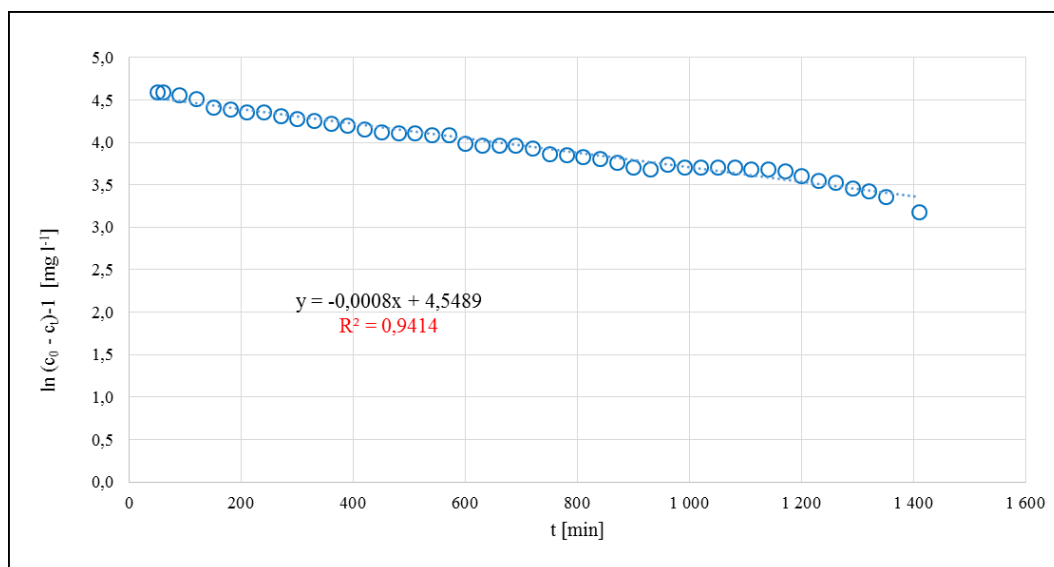
\* nebylo určeno, vzhledem k tomu že experiment byl po 22 h ukončen z důvodu 100% účinnosti biosorbentu

**Závěr:** Na základě zjištěných výsledků byla pro modelování procesu biosorpce v dynamickém systému vybrána data experimentálně zjištěna při rychlosti průtoku sorbátu kolonou  $50 \text{ ml min}^{-1}$ .

### 7.3 Thomasův model

K popisu chování adsorpčního procesu v náplňových kolonách s pevným ložem byl použit Thomasův model, který je široce využívaným modelem. Hlavní jeho předností je totiž jednoduchost v předpovídání průnikové křivky za různých podmínek (velikost průtoku, hodnota pH). Byl proto použit k odhadu a porovnání průnikové křivky. Tvar průnikové křivky a zlomového času jsou důležité parametry potřebné k určení doby provozu kolony a pro její dynamické odezvy.

Pro Thomasův model byly použity nejlepší výsledky, které byly získány v rámci studia optimální rychlosti průtoku sorbátu fixním ložem, tedy výška lože 15 cm, rychlost průtoku  $50 \text{ ml min}^{-1}$ . Průběh křivky Thomasova modelu je uveden na Obrázku č. 13.



Obrázek 13: Průběh křivky Thomasova modelu.

Na základě Thomasova modelu byly zjištěny některé následující důležité parametry. Efektivní objem výtoku roztoku s Cr(VI) o počáteční koncentraci  $100 \text{ mg l}^{-1}$ , který protekl kolonou  $V_{eff}$ , byl  $1\,300 \text{ l}$ . Celkové množství Cr(VI), které bylo posláno do kolony, bylo  $9,1 \text{ g}$ . Kolona byla schopna naadsorbovat  $7,66 \text{ g}$  Cr(VI) za cca  $23 \text{ h}$ . Na základě Thomasova modelu bylo rovněž vypočteno, že adsorpční výnos kolony byl  $85 \%$ .

V Tabulce č. 4 jsou pro účel porovnání a vyhodnocení získaných výsledků uvedeny hodnoty teoretické adsorpční kapacity, experimentální adsorpční kapacity a také vypočtené konstanty z Thomasova modelu.

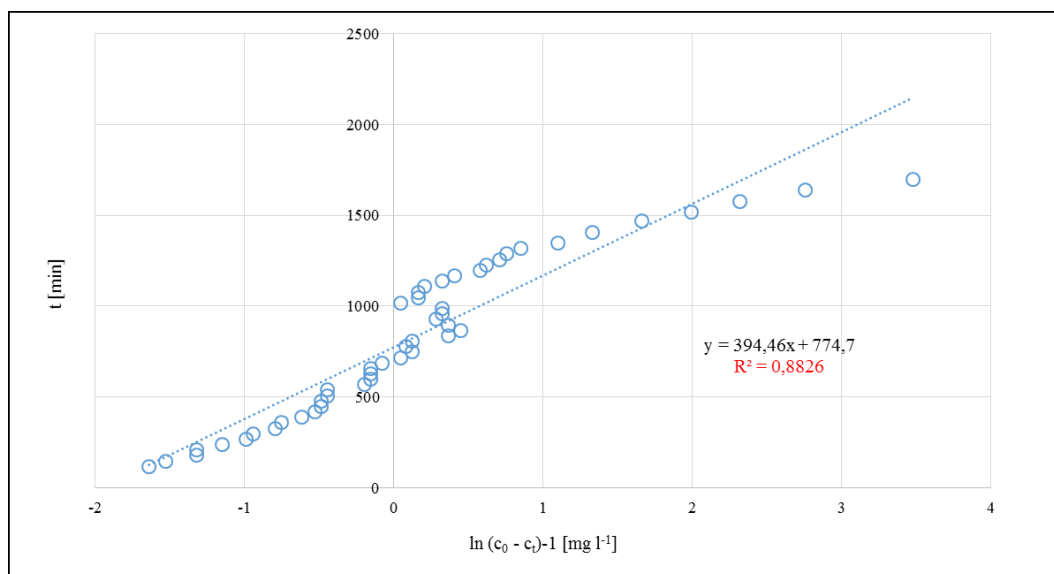
Tabulka 4: Parametry získané výpočtem z Thomasova modelu.

Vstupní koncentrace $\text{mg l}^{-1}$	$q_{\text{exp.}}$ $\text{mg g}^{-1}$	$q_{\text{teor.}}$ $\text{mg g}^{-1}$	Výška lože $\text{cm}$	Rychlost průtoku $\text{ml min}^{-1}$	$k_{\text{Th}}$ $\text{l mg min}^{-1}$	$q_0$ $\text{mg g}^{-1}$	$R^2$
100	202	170	15	50	0,52	10	0,941

Thomasova konstanta  $k_{\text{Th}}$  ( $0,52 \text{ l mg min}^{-1}$ ), v podstatě udává rychlost odstranění Cr(VI) ve fixním loži. Byla rovněž vypočtena maximální koncentrace pevné fáze v koloně  $q_0$ , která byla  $10 \text{ mg g}^{-1}$ . Jedná se vlastně o množství rozpuštěného kovu, které dokáže přijmout biosorbent na gram své hmotnosti. Vypočtená teoretická sorpční kapacita pro danou výšku lože  $15 \text{ cm}$  byla ( $q_{\text{teor.}} 170 \text{ mg g}^{-1}$ ) byla nižší než experimentální ( $q_{\text{exp.}} = 202 \text{ mg g}^{-1}$ ). Jedná se v podstatě o celkové množství naadsorbovaného Cr(VI) na gram použitého biosorbentu v závislosti na konečném čase.

## 7.4 Yoon-Nelsonův model

Yoon-Nelsonův model se využívá především pro výpočet času, při kterém dojde k odstranění 50 % adsorbovatelné složky z modelového roztoku. Obdobně jako v případě Thomasova modelu, byly pro výpočty použity ty nejlepší výsledky, které byly získány v rámci studia optimální výšky lože a optimální rychlosti průtoku adsorbátu náplňovou kolonou. Na následujícím Obrázku č 14 je znázorněn průběh křivky Yoon-Nelsonova modelu.



Obrázek 14: Yoon-Nelsonův model

V Tabulce č. 5 jsou pro účel porovnání a vyhodnocení získaných výsledků uvedeny hodnoty teoretické adsorpční kapacity, experimentální adsorpční kapacity a také vypočtené konstanty z Yoon-Nelsonova modelu.

Tabulka 5: Experimentální a teoretické hodnoty získané z Yoon-Nelsonova modelu.

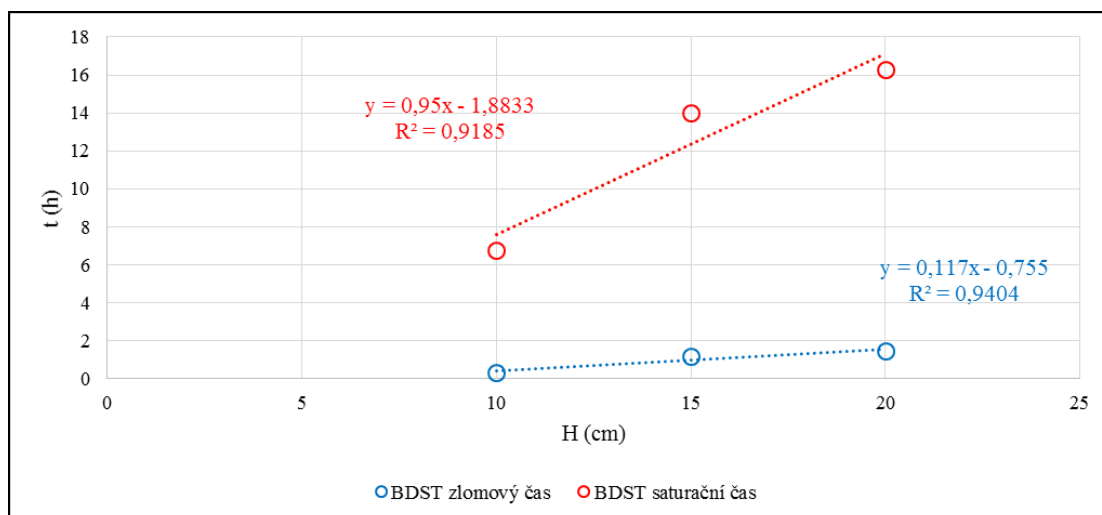
Vstupní koncentrace mg l <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> mg g <sup>-1</sup>	q <sub>teor</sub> mg g <sup>-1</sup>	Výška lože cm	Rychlost průtoku ml min <sup>-1</sup>	k <sub>yn</sub> l min <sup>-1</sup>	τ min	t (50%) min	R <sup>2</sup>
100	202	172	15	50	0,217	775	720	0,883

Vypočtená teoretická hodnota doby potřebné k odstranění 50 % Cr(VI) byla 775 min, což je v podstatě 13 h. Z výsledků získaných během experimentu, bylo 50% účinnosti dosaženo o něco dříve, a sice po 12 h (720 min). Přičemž celý experiment trval celkem 26 h (1 580 min). Yoon-Nelsonova rychlostní konstanta k<sub>YN</sub> byla 0,217 l min<sup>-1</sup>. Na základě hodnoty korelačního koeficientu (R<sup>2</sup> = 0,883) lze usuzovat, že použití tohoto modelu pro popis průběhu

sorpčního mechanismu ve fixním loži patrně nebude příliš vhodný. Svědčí o tom i poměrně významné rozdíly mezi vypočtenou hodnotou adsorpční kapacity ( $q_{\text{teor}} = 172 \text{ mg g}^{-1}$ ) a experimentální hodnotou adsorpční kapacity ( $q_{\text{exp.}} = 202 \text{ mg g}^{-1}$ ) studovaného biosorbentu.

## 7.5 BDST model

BDST model se používá pro vyhodnocení kapacity a výkonnosti studovaného biosorbentu. Jedná se vlastně o závislost výšky sloupce fixního lože na čase sorpce. Model se využívá především pro výpočet maximální adsorpční kapacity  $N_0$ . Obdobně jako u předchozích modelů, byly pro výpočty použity ty nejlepší výsledky, které byly získány v rámci studia optimální výšky lože a optimální rychlosti průtoku adsorbátu náplňovou kolonou. Na následujícím Obrázku č. 15 je znázorněn průběh křivky BDST modelu.



Obrázek 15: BDST model

V následující Tabulce č. 6 jsou uvedeny experimentální a vypočítané teoretické konstanty z BDST modelu.

Tabulka 6: Experimentální a vypočítané hodnoty při použití BDST modelu pro saturaci biosorbentu.

Vstupní koncentrace $\text{mg l}^{-1}$	$Z_0$ cm	$H_{\text{exp.}}$ cm	$H_{\text{teor.}}$ cm	Rychlost průtoku $\text{ml min}^{-1}$	$K$ $\text{l mg l}^{-1}$	$N_0$ $\text{mg l}^{-1}$	$t_{\text{teor. 50\%}}$ h	$R^2$
100	65	15	9,5	50	0,036	12	0,76	0,94

Za použití BDST modelu byla vypočtena teoretická adsorpční kapacita ( $N_0$ ), která je vztažená na objem výšky fixního lože. Její hodnota byla poměrně nízká, a sice  $12 \text{ mg l}^{-1}$ . Dále byla vypočtena kritická výška lože (65 cm), což je vlastně minimální výška lože,

Michaela Haluzíková: Adsorpce Cr(VI) z vodné matrice pomocí chemicky aktivované dřevokazné houby: kontinuální systém

kterou by bylo nutné použít, aby byla účinnost sorbentu v zlomovém čase ještě 100%. Hustota objemového toku byla  $0,80 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

## 8 DISKUSE

K vyhodnocení dynamické adsorpce, která byla aplikována na odstranění rozpuštěného Cr(VI) v modelovém vodném roztoku pomocí Troudnatce pásovaného, bylo prioritou dodržet všechny experimentálně zjištěné a doporučené optimální podmínky, v rámci studia biosorpce ve vsádkovém režimu.

Obecně je mechanická a chemická úprava biosorbentu velmi individuální a každý autor používá jiné podmínky, což je pak problém při srovnávání vlastních výsledků s jinými autory. Studované zrnitostní frakce biosorbentů používaných pro kolonovou adsorpci se pohybují od 0,1 mm až po 4 mm. Stejně tak studovaná výška fixního lože a studované rychlosti průtoku. Mým cílem bylo najít na základě experimentů tu nejvyšší možnou výšku lože, která by mohla být dále využita s ohledem na praktické využití.

V porovnání se vsádkovými experimenty, kdy byl používán suchý biosorbent o zrnitostní frakci  $<0,5$ , byl pro experiment v koloně používán mokrá sorbent a velikosti zrn od 0,5 do 2 cm, aby byl prostor kolony ideálně vyplněn a nevznikaly mezi částicemi mezery. Mohlo by tak dojít k negativnímu vlivu na celý průběh biosorpce.

V první řadě bylo nutné zvolit optimální výšku lože, tak, aby byl průběh saturační křivky co nejideálnější a zlomový bod měl co nejdelší čas. Těmto parametrům vyhovovala výška sloupce v koloně 15 cm.

Odhad rychlosti, při které adsorpce probíhá pro daný systém, je dalším významným faktorem při navrhování adsorpčního systému pro použití v poloproduktu. Při studování rychlostních parametrů je důležité dodržet totožné podmínky, není ale možné objektivní srovnání naměřených hodnot s jinými autory, z důvodu použití rozličných podmínek experimentů. Druhým krokem proto bylo studium optimální rychlosti průtoku, při zvolené optimální výšce fixního lože (15 cm). Během tohoto experimentu již byla upravována hodnota pH modelového roztoku na doporučenou hodnotu  $\text{pH} = 1,1$ , aby byla účinnost biosorbentu co nejefektivnější. Studované rychlosti průtoku adsorbátu kolonou byly, s ohledem na výsledky studia optimální výšky, kdy přestože nebyla upravována hodnota pH modelového roztoku na optimální, bylo dosaženo při rychlosti  $10 \text{ ml min}^{-1}$  poměrně dobrých výsledků, zvýšeny na 20, 50 a  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . Předpoklad zvýšení sorpční účinnosti při úpravě hodnoty pH na 1,1 se potvrdil a jako neoptimálnější byla pro modelování



biosorpčního procesu zvolena hodnota průtoku  $50 \text{ ml min}^{-1}$  a to přesto, že při použití rychlosti průtoku  $20 \text{ ml min}^{-1}$  byla účinnost biosorbentu ještě po 21,5 h 100%.

Naměřené hodnoty získané během experimentů při optimální rychlosti  $50 \text{ ml min}^{-1}$  byly použity pro výpočet teoretických hodnot pomocí následujících matematických modelů, které jsou nejčastěji autory používány pro studium dynamické adsorpce: Thomasovým, Yoon-Nelsonovým a BDST modelem. Na základě vypočtených hodnot korelačního koeficientu  $R^2$  (0,883), se jako nejméně vhodný pro popis adsorpčního děje ve fixním loži jevil model Yoon-Nelsonův. Jinak lze konstatovat, že experimentální a teoretické hodnoty se nikterak významně nelišily.

V dalších fázích výzkumu by bylo dobré ještě vyzkoušet jednak další možnosti úpravy sorbentu. Mezi často používané metody úpravy biosorbentů patří fyzikální metody, především jejich karbonizace. Je však nutné si uvědomit, že takto zcela určitě budou narůstat náklady na přípravu biosorbentu a jeho atraktivnost se bude tímto snižovat. Zcela určitě by bylo velmi přínosné provést v rámci dalších studií provést tyto experimenty s použitím reálné vody s různým obsahem Cr(VI), protože je tak bude možné, aby se otestoval vliv dalších rozpuštěných iontů, které se mohou konkurenčně podílet na vazbě na povrchu biosorbentu.

## 9 ZÁVĚR

V diplomové práci byla studována možnost odstranění Cr(VI) z vodné matrice pomocí chemicky aktivované dřevokazné houby ve fixním loži, tedy pomocí dynamického systému. Jako biosorbent byl zvolen Troudinatec pásovaný, který byl před použitím v náplňové koloně mechanicky a chemicky upraven. Jako aktivační činidlo byla, na základě doporučení závěrečných prací, na které jsem navazovala, použita kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  s dobou aktivace 60 min. Biosorbent byl upraven na zrnitostní frakci 0,5 - 2 mm. Cílem experimentů bylo odstranit Cr(VI) z modelového roztoku za předem daných optimálních podmínek, které byly převzaty z doporučení závěrečných prací, na které jsem navazovala (hodnota  $\text{pH} = 1,1$ , teplota  $20 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Dalším cílem závěrečné práce bylo nastudovat problematiku adsorpce v kolonách s fixním ložem včetně matematických modelů, které mohou být použity při vyhodnocování výsledků a popisu mechanismu dynamického systému. V experimentální části byly porovnávány hodnoty experimentální s hodnotami teoretickými.

Biosorbent na základě měření byl schopen, při výšce 15 cm a rychlosti průtoku  $50 \text{ ml min}^{-1}$ , odstranit z modelového roztoku 92 % rozpuštěného kovu z roztoku ještě po 90 min. K jeho úplné saturaci došlo až po 29 h. Nejideálnější by bylo použití průtoku  $20 \text{ ml min}^{-1}$ , kdy měl sorbent i po 21,5 h ještě 100% účinnost. Vzhledem k tomu, že byl zájem, s ohledem na praktické využití, použít co nejvyšší rychlosti průtoku sorbátu v koloně, byla pro další experimenty použita vyšší rychlost průtoku.

Tato studie prokázala:

- Troudinatec pásovaný je vhodný k odstranění Cr(VI) z vodného prostředí a je ho možné použít do náplňových kolon.
- Ideální výška lože pro odstranění Cr(VI) o koncentraci  $100 \text{ mg l}^{-1}$  je 15 cm.
- Ideální rychlost průtoku adsorbátu o koncentraci  $100 \text{ mg l}^{-1}$  fixním ložem je za daných podmínek  $50 \text{ ml min}^{-1}$ .

### Návrh dalšího řešení:

V dalších fázích výzkumu by bylo dobré ještě vyzkoušet jednak další možnosti úpravy sorbentu. Mezi často používané metody úpravy biosorbentů patří fyzikální metody, především jejich karbonizace. Je však nutné si uvědomit, že takto zcela určitě budou

narůstat náklady na přípravu biosorbentu a jeho atraktivnost se bude tímto snižovat. Zcela určitě by bylo velmi přínosné provést v rámci dalších studií provést tyto experimenty s použitím reálné vody s různým obsahem Cr(VI), protože je tak bude možné, aby se otestoval vliv dalších rozpuštěných iontů, které se mohou konkurenčně podílet na vazbě na povrchu biosorbentu.

## CITOVANÁ LITERATURA

1. **Jelínek, Luděk et al.** Desalinační a separační metody v úpravě vody. *vydavatelstvi.vscht.cz*. [Online] 2009. [Citace: 20. Leden 2015.] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-705-7/pages-img/050.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pages-img/050.html). ISBN 987-80-7080-705-7.
2. **Volesky, Bohumil.** *Sorption and biosorption*. Quebec, Canada : BV Sorbex, Inc., 2003. ISBN 0-9732983-0-8.
3. **Kabata, Alina.** Trace Elements in Soils and Plants. *Elsevier*. [Online] 2011. [Citace: 19. Leden 2015.] ISBN: 978-1-4200-9368-1.
4. **Havelcová, Martina a Mizera, Jiří.** Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu . *Chemické Listy 105, 913-917 (2011)* . [Online] 4. Květen 2011. [Citace: 18. Leden 2015.] [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011\\_12\\_913-917.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_12_913-917.pdf).
5. Technologie výroby piva. *sci.muny*. [Online] [Citace: 12. Duben 2015.] [http://sci.muny.cz/data/C6210/C6210\\_Bioprocessy\\_2-2.pdf](http://sci.muny.cz/data/C6210/C6210_Bioprocessy_2-2.pdf).
6. **Šafařík, Ivo a Horská, Kateřina. et al.** Magnetické kompozitní materiály pro odstraňování xenobiotik. *odpadoveforum.cz*. [Online] [Citace: 26. Leden 2015.] <http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prezentace/211.ppt>.
7. **Pechoušek, Jiří.** Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. [Online] 14. Zář 2010. [Citace: 12. Leden 2015.] <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>.
8. Rovnováhy v mezifázích. [Online] Říjen 2011. [Citace: 20. Leden 2015.] [https://web.natur.cuni.cz/~zuskova/Td2b7\\_sn.pdf](https://web.natur.cuni.cz/~zuskova/Td2b7_sn.pdf).
9. **Kaduková, J. a Virčíková, E.** *Minerální biotechnologie III.: Biosorpcia kovov z roztokov*. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2003, 91 s., ISBN 80-248-0244-9.
10. Adsorpce. [Online] 20. Prosinec 2011. [Citace: 26. Říjen 2014.] [http://fch.upol.cz/skripta/std/ads\\_stater.pdf](http://fch.upol.cz/skripta/std/ads_stater.pdf).
11. **Pertile, Eva.** *Využití nízkonákladových materiálů k odstranění Cr (VI) z vodného roztoku*. Ostrava : VŠB-TU, Ostrava, 2014, s. 144.

12. Výměna iontů. [Online] 2007. [Citace: 20. Leden 2015.] <http://vseochemii.blogspot.cz/2007/01/vmna-iont.html>.
13. **Obalová, P.** *Studium faktorů ovlivňujících biosorpci Cr (VI) pomocí troudnatce pásovaného (Fomitopsis pinicola)*. Diplomová práce. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2011. 54 s.
14. **Novotná, H.** *Studium možnosti odstranění Cu z odpadní vody s pomocí pomerančové kůry a choroše*. [Diplomová práce] Ostrava : Vysoká škola Báňská - TU Ostrava, 2014.
15. **Mudruňka, J.** *Možnost odstranění šestimocného chromu z reálné odpadní vody pomocí dřevokazné houby*. Diplomová práce. Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2014, 30-44 s.
16. **Horáková, D.** *Bioremediace*. Masaryková univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav experimentální biologie, Brno, 2006, 62-69 s.
17. **Kaduková, J. a Virčíková, E.** *Minerálne biotechnologie III.: Biosorpcia kovov z roztokov*. VŠB-Technická univerzita Ostrava, Ostrava, 2003, 91 s, ISBN 80-248-0244-9.
18. **Volesky, B., Weber, J., Park, J.M.** *Continuous - flow metal biosorption in Sargassum column*. Water Research. 2003, vol. 37, no. 2. s. 297 – 306 .
19. **Allahdin, O., S.C. Dehou, M.Wartel.** *Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II) removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects*. [Elsevier] : Chemical Engineering Research and Design, Volume 91, Issue 12, December 2013, Pages 2732–2742. doi: 10,1016 / j.cherd.2013.04.006.
20. **Madhumita Bhaumik, Katlego Setshedi ,Arjun Maity.** *Chromium(VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite*. [Elsevier]: Separation and Purification Technology, Volume 110, 7 June 2013, Pages 11–19. doi: 10,1016 / j.seppur.2013.02.037.
21. **Nidheesh, Puthiya, Rajan Gandhimathi, Sreekrishnaperumal Ramesh a Tangappan Singh.** *Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column*: Journal of Urban and Environmental Engineering [online]. 2012, vol. 6, issue 1, p. 18-29. ISSN 1982-3932.
22. Corrosionpedia: Bed Depth. *Janalta Interactive Inc.* [Online] 2015. [Citace: 25. Duben 2015.] <http://www.corrosionpedia.com/definition/148/bed-depth>.



32. **Zahra Saadi, Reyhane Saadi a Reza Fazaeli.** Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured  $\gamma$ -alumina. *jnanochem.com*. [Online] 2013. [Citace: 25. Duben 2015.] <http://www.jnanochem.com/content/3/1/48>. doi:10.1186/2193-8865-3-48.
33. **Levent Cavas, Zeynelabidin Karabay a Hakan Alyuruk.** *Thomas and artificial neural network models for the fixed-bed adsorption of methylene blue by a beach waste Posidonia oceanica (L.) dead leaves*. [Elsevier] : Chemical Engineering Journal, Volume 171, Issue 2, 1 July 2011, Pages 557–562. doi: 10.1016 / j.cej.2011.04.030.
34. **Yahaya, M., et al.** Fixed-bed Column Study for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions using Rice Husk based Activated Carbon. [Online] [Citace: 25. Duben 2015.] <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.353.941&rep=rep1&type=pdf>.
35. **Hasan, S. H., P. Srivastava, D. Ranjan a M. Talat.** *Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using A hydrophila in up-flow column: optimization of process variables*. [online] Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, vol. 83, issue 3, p. 567-577.
36. **Hadi, Mahdi, Samarghandi, Mohammad Reza , McKay, Gordon.** Simplified Fixed Bed Design Models for the Adsorption of Acid Dyes on Novel Pine Cone Derived Activated Carbon. *repository.ust.hk*. [Online] [Citace: 25. Duben 2015.] <http://repository.ust.hk/ir/Record/1783.1-34816>. ISSN 0049-6979.
37. **Hasana, S. H. ,Srivastavaa, P.,Talatb, M.** *Biosorption of lead using immobilized Aeromonas hydrophila biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization*. [Elsevier] : Journal of Hazardous Materials, Volume 177, Issues 1–3, 15 May 2010, Pages 312–322. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.034.
38. **Leřová, M.** *Studium vlivu Cr(III) na stanovení Cr(VI) sorbovaného pomocí troudnatce pásovaného (Fomitopsis pinicola)*. Ostrava : VŠB - TU Ostrava, 2012, 36.s.
39. **Roubířková, M.** *Vliv zinku na biosorpci Cr(VI) pomocí troudnatce pásovaného (Fomitopsis pinicola)*. Ostrava : VŠB-TU Ostrava, 2013, 48.s.
40. <http://www.naturephoto-cz.com/red-banded-polypore-photo-18323.html>. *naturephoto-cz*. [Online] [Citace: 25. Duben 2015.] <http://www.naturephoto-cz.com>.
41. Saprofytické dřevokazné houby . *Dřevokazné houby*. [Online] [Citace: 29. Leden 2015.] <http://ohoubach.blogspot.cz/2008/01/saprofyti.html>.

42. Troudnatec pásovaný (*Fomitopsis pinicola*). *atlasrostlin.cz*. [Online] [Citace: 30. Leden 2015.] <http://houby.atlasrostlin.cz/troudnatec-pasovany>.
43. *Fomitopsis pinicola* (Sw.) P. Karst. – troudnatec pásovaný / práchnovček pásikavý. *botany.cz*. [Online] [Citace: 30. Leden 2015.] <http://botany.cz/cs/fomitopsis-pinicola/>.
44. *Fomitopsis pinicola* (Troudnatec pásovaný). *mykologie.net*. [Online] [Citace: 30. Leden 2015.] <http://www.mykologie.net/index.php/houby/podle-morfologie/chorose/item/525-fomitopsis-pinicola>.
45. *Fomitopsis pinicola* (Sw.) P. Karst. 1881 Troudnatec pásovaný. *nasehouby.cz*. [Online] [Citace: 30. Leden 2015.] <http://www.nasehouby.cz/houby/description.php?key=Fomitopsis+pinicola>.
46. Mikrobiální ekologie. *fzp.ujep.cz*. [Online] [Citace: 31. Leden 2015.] <http://fzp.ujep.cz/~trogl/8Ekologie.pdf>.
47. **Jankovský, Libor**. Dřevní houby, tlející dřevo a les. *npsumava.cz*. [Online] 2005. [Citace: 31. Leden 2015.] <http://www.npsumava.cz/storage/5jstr12.pdf>.
48. **Deswal, Deepa a Khasa, Yogender Pal**. *Optimization of cellulase production by a brown rot fungus Fomitopsis sp.RCK2010 under solid state fermentation*. [Elsevier] New Delhi, India : Bioresource Technology, 2011. doi: 10,1016 / j.biortech.2011.03.032.
49. **Purnomoa, Adi Setyo a Moria, Toshio**. *Involvement of Fenton reaction in DDT degradation by brown-rot fungi*. [Elsevier] Fukuoka, Japan : International Biodeterioration & Biodegradation, 2010. doi: 10,1016 / j.ibiod.2010.06.008.
50. **Doušek, Libor**. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *chemické-listy.cz*. [Online] 2010. [Citace: 31. Leden 2015.] [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010\\_09\\_846-854.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf).
51. Chrom. *prvky.com*. [Online] [Citace: 10. Duben 2015.] <http://www.prvky.com/24.html>.
52. Šestimocný chrom u automobilů končí. *enviweb.cz*. [Online] 23. Červenec 2003. [Citace: 21. Říjen 2014.] <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/43251/sestimocny-chrom-u-automobilu-konci>.
53. **Kreibich, Viktor**. *Povrchová úprava*. [Elektronický časopis] Hradec Králové : Copyright © 2006, Pachtá-IMPEA, Září 2006. ISSN 1801-707X .



54. Technologie. *galmat.cz*. [Online] Copyright © 2008 Jiří Furch - GALMAT, 2008. [Citace: 23. Říjen 2014.] <http://www.galmat.cz/technologie>.
55. Chrome VI-free surfaces. *arnold-uk.com*. [Online] [Citace: 23. Říjen 2004.] <http://www.arnold-uk.com/produkte/produkte-of.php>.
56. Chrom a sloučeniny (jako Cr). *irz.cz*. [Online] [Citace: 2. Únor 2015.] <http://www.irz.cz/node/60>.
57. **Pitter, P.** *Hydrochemie*. Praha : VŠCHT 2. vyd. 568 s. , 1999. ISBN 8003005256.
58. Chrom a jeho sloučeniny. *registrpovinnosti.cz*. [Online] [Citace: 2. Únor 2015.] <http://www.registrpovinnosti.com/df23h54/voda/registrlegislative/Chrom.pdf>.
59. **Kučera, Tomáš, Biela, Renata a Zelený, Zdeněk.** Úprava vody s využitím vodního skla. *tzb-info.cz*. [Online] 29. Prosinec 2014. [Citace: 5. Únor 2015.] <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/12179-uprava-vody-s-vyuzitim-vodniho-skla>.
60. ČSN ISO 11083 (757424) Jakost vod. Stanovení chromu(VI). Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. *technicke-normy-csn.cz*. [Online] [Citace: 25. Duben 2015.] [http://www.technicke-normy-csn.cz/757424-csn-iso-11083\\_4\\_18953.html](http://www.technicke-normy-csn.cz/757424-csn-iso-11083_4_18953.html).

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> Navázání jedné molekuly v jednom centru (10).....	7
<b>Obrázek 2:</b> Navázání více molekul v jednom centru (10).....	7
<b>Obrázek 3:</b> Proces biosorpce v náplňové koloně (5).....	10
<b>Obrázek 4:</b> Znázornění různých průtokových rychlostí v procesu odstranění Cr(VI) z vodného roztoku. (20) .....	13
<b>Obrázek 5:</b> Průniková křivka - lineární zobrazení BDST modelu. (28).....	17
<b>Obrázek 6:</b> Příklad lineárního zobrazení Thomasova (32).....	18
<b>Obrázek 7:</b> Troudinatec pásovaný ( <i>Fomitopsis pinicola</i> ). (40).....	23
<b>Obrázek 8:</b> Aktivace Troudnatce pásovaného, třepačka s termostatem značky IKA® KS 4000i Control Incubator Shakers. ....	29
<b>Obrázek 9:</b> Biosorpce v průtokové koloně. ....	30
<b>Obrázek 10:</b> Napojení průtokového membránového čerpadla PCD 84 k průtokové koloně. ....	31
<b>Obrázek 11:</b> Závislost adsorpce Cr(VI) na čase při různých výškách lože biosorbentu v koloně.....	34
<b>Obrázek 12:</b> Závislost biosorpce Cr(VI) Troudnatcem pásovaným na rychlosti průtoku kolonou. ....	35
<b>Obrázek 13:</b> Průběh křivky Thomasova modelu. ....	37
<b>Obrázek 14:</b> Yoon-Nelsonův model.....	38
<b>Obrázek 15:</b> BDST model .....	39

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> Faktory sorpce (4) .....	10
<b>Tabulka 2:</b> Srovnání času zlomu a času nasycení při různých výškách adsorbentu v koloně.....	34
<b>Tabulka 3:</b> Srovnání zlomového času a doby nasycení biosorbentu v závislosti na rychlosti průtoku sorbatu kolonou. ....	36
<b>Tabulka 4:</b> Parametry získané výpočtem z Thomasova modelu. ....	37
<b>Tabulka 5:</b> Experimentální a teoretické hodnoty získané z Yoon-Nelsonova modelu. ....	38
<b>Tabulka 6:</b> Experimentální a vypočítané hodnoty při použití BDST modelu pro saturaci biosorbentu.....	39